

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2011

ALEXANDRA VOPLAKALOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



Studijní program: N3108 Průmyslový management
Studijní obor: Produktový management - Strojírenství

**HODNOCENÍ VELIKOSTI PÓRŮ
NANOVLÁKENNÉ VRSTVY A MOŽNOSTI
JEJÍHO OVLIVNĚNÍ
REVIEWS PORE SIZE NANOFIBER LAYER
AND ITS POSSIBLE INFLUENCE**

Alexandra Voplakalová

KHT - 084

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet stran textu ...62

Počet obrázků32

Počet tabulek35

Počet grafů.....20

Počet stran příloh.. 25

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte tematiku filtrace kapalin s ohledem na využití nanovláknenných materiálů a metody testování velikosti pórů v nanovláknenné vrstvě.
2. Prostudujte vliv parametrů přípravy nanovláknenných vrstev na výslednou velikost pórů a možnosti dodatečné úpravy struktury nanovláknenné vrstvy vlivem působení tepla a tlaku.
3. Zjistěte u připravených nanovláknenných vrstev velikost průměrného póru experimentálně i výpočtem ze známých parametrů průměru vláken a zaplnění.
4. Nalezněte vhodný způsob úpravy struktury nanovláknenné vrstvy lisováním a optimalizujte podmínky (určení vhodného tlaku, rychlosti a teploty). Výslednou změnu vlastností průběžně monitorujte měřením velikosti póru (viz bod 3).
5. Optimalizujte parametry pro výpočet velikosti póru a porovnejte s dosavadními pracemi na toto téma.
6. Diskutujte výsledky.

PROHLÁŠENÍ

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 13.5. 2011

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Jakubu Hrůzovi, Ph.D. za jeho cenné rady, informace a připomínky, které mi během zpracování tohoto odborného textu poskytl.

Dále chci poděkovat své rodině za jejich podporu po celou dobu studia. A v neposlední řadě kamarádům a známým, bez kterých by to také nešlo.

ANOTACE:

Tato práce se zabývá kapalinovou filtrací, porozitou a vlivu parametrů lisování nanovlákněné vrstvy (teplot, tlak, podkladová vrstva) na výslednou velikost pórů.

Práce obsahuje dvě hlavní části – část teoretickou a část experimentální. V teoretické části je všeobecně popsána filtrace, druhy filtrace, typy filtrů, porozita a využití nanovlákněných vrstev při filtraci kapalin.

V experimentální části byly optimalizovány jednotlivé parametry s cílem zmenšit výslednou velikost póru nanovlákněné vrstvy, dále byly měřeny filtrační vlastnosti a velikost pórů a vyhodnocení dat těchto měření s ohledem na jejich filtrační vlastnosti. Důležité bylo především nastavení správné teploty lisování. Teplota při lisování byla využita z toho důvodu, že samotný tlak nemá žádný vliv na chování dané nanovlákněné vrstvy. Vrstva se chová pružně, tj. po přestání působení tlaku se vrací do původní polohy. Využívá se viskoelastického chování polymerů při určité teplotě.

Klíčová slova:

kapalinová filtrace

porozita

velikost póru

velikost průměru póru

filtrační efektivita

teplota

tlak

ANNOTATION:

This work deals with the liquid filtration, porosity and the influence of pressing parameters nanofibrous layer (temperature, pressure, the underlying layer) on the resulting pore size.

The work contains two main parts - the theoretical and experimental. The theoretical part is generally described filtration, filtration types, filters, porosity and the use of nanofiber layers for liquid filtration.

In the experimental part of the individual parameters were optimized to reduce the pore size resulting nanofiber layer were also measured filter characteristics and size of pores and analysis of these measurements with regard to their filtering properties.

It was important to set the proper temperature especially pressing. The temperature during the pressing process was used because the pressure itself has no effect on the behavior of the nanofiber layer. Layer behaves in a flexible way, after ceasing pressure returns to its original position. It is used viscoelasticity behavior of polymers at a certain temperature.

Key words:

liquid filtration

porosity

pore size

average pore size

filtration efficiency

temperature

pressure

OBSAH:

ÚVOD.....	10
1. FILTRACE	11
1.1. Filtrační vlastnosti	14
1.2. Typy filtrů	17
2. POROZITA A PRŮMĚR MEZIVLÁKENNÉHO PÓRU	21
2.1. Bublínková metoda	22
3. POUŽITÍ NETKANÝCH TEXTILIÍ (NANOVLÁKEN) A ELEKTROSTATICKE ZVLÁKŇOVÁNÍ	24
3.1. Elektrostatické zvláknění	25
3.2. Technologie Nanospider™	27
4. FILTRACE KAPALIN S VYUŽITÍM NANOVLÁKENNÝCH MATERIÁLŮ, METODY TESTOVÁNÍ PÓRŮ V NANOVLÁKENNÉ VRSTVĚ	28
4.1. Filtrace kapalin a nanovláknů.....	28
4.1.1. Nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO)	30
4.2. Způsoby zjišťování velikosti pórů v nanovlákně.....	33
5. VLIV PARAMETRŮ PŘÍPRAVY NANOVLÁKENNÉ VRSTVY NA VÝSLEDNOU VELIKOST PÓRŮ	40
5.1. Vliv provozních podmínek na výslednou strukturu pórů.....	40
5.2. Využití dalších technik.....	43
6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
6.1. Popis experimentu	45
6.2. Označení vzorků.....	46
6.3. Parametry měření, měřicí přístroje	47
6.4. Popis jednotlivých měření	52
6.4.1. Měření filtrační efektivity a tlakového spádu.....	52
6.4.2. Výsledky měření NT před lisováním	53
6.4.3. Výsledky měření NT po lisování.....	55
6.4.4. Lisování na poloprovodním lisovacím stroji	56

ZÁVĚR	59
PŘÍLOHY	63
SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	85
SEZNAM ZDROJŮ	86

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá kapalinovou filtrací a ovlivněním velikostí průměru póru ve filtru vyrobeného z nanovlákněné vrstvy za působení tepla a tlaku.

Filtrace jako taková je nejprve rozepsána všeobecně, tzn., že jsme se zaměřili na to, co vlastně filtrace je, k čemu nám slouží, s jakými druhy filtrace se můžeme setkat, kde se konkrétní druhy filtrace využívají, jaké máme typy filtrů a účel jejich použití.

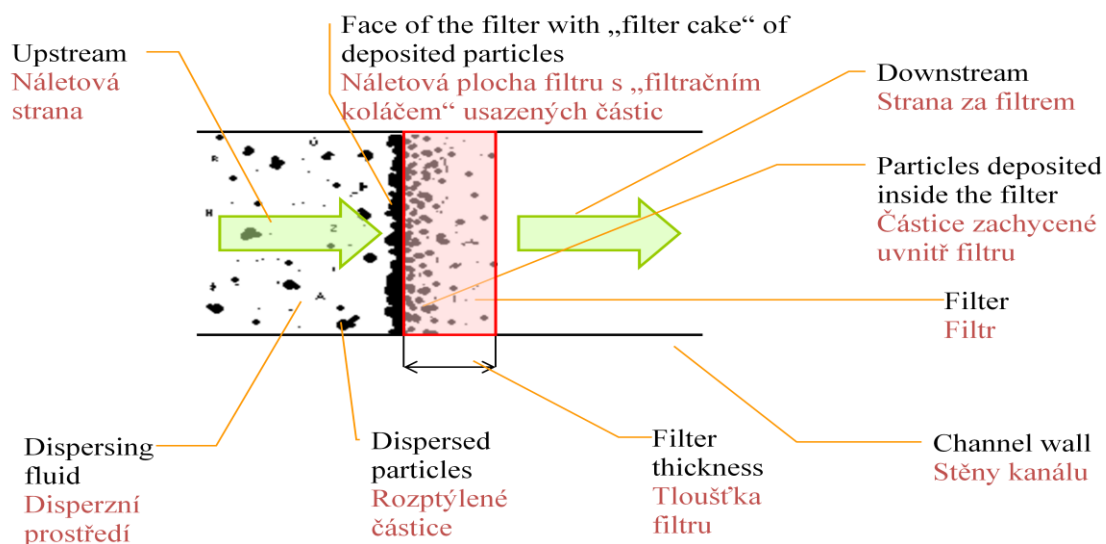
Vzhledem k tomu, že zde bylo zaměření na kapalinovou filtraci, byla pro nás důležitá velikost pórů. Proto hlavním bodem, kterému byla věnována pozornost je obecně porozita, velikost a výpočet velikosti průměrného póru.

V dalších bodech teoretické části je popsána výroba nanovlákněných vrstev, využití nanovlákněných vrstev při kapalinové filtraci, testování velikosti pórů a vliv parametrů přípravy těchto vrstev na výslednou velikost póru.

Experimentální část se zabývá tím, jestli jsme schopni působením určité velikosti tlaku a teploty ovlivňovat výslednou velikost póru nanovlákněné vrstvy. Velikost póru neupravovaných vrstev se při měřeních pohybovala od 1,5 μm do téměř 10 μm . Naším cílem bylo najít optimální velikost teploty a tlaku, při které dojde ke změně velikosti póru a jestli je možné dostat velikost póru pod 1 μm .

1. FILTRACE

Definice filtrace: Filtrace je proces oddělování rozptýlených částic z disperzního prostředí pomocí porézního média. Disperzní prostředí může být plynné (vzduch), nebo kapalné (voda, olej, palivo...). Částice mohou být pevné, nebo kapalné (aerosol). Jako filtr slouží v laboratorní chemii nejčastěji filtrační papír, ale v určitých situacích lze jako filtr použít i látku nebo písek (např. v čističce odpadních vod). Pevné částice jsou filtrem zachycovány, tekutina suspenze filtrem protéká. [1], [2]



Obrázek č. 1: Schéma procesu filtrace [1]

Typy filtrace:

1. dle disperzního prostředí:

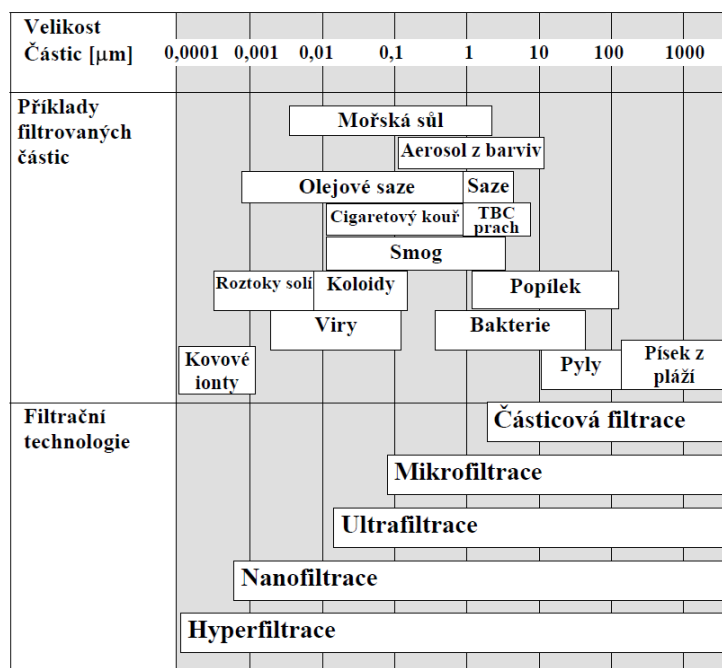
- vzduchová filtrace
- kapalinová filtrace

2. dle filtrovaných částic:

- hrubá filtrace - $> 0,1 \mu\text{m}$
- mikrofiltrace - $0,1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$
- ultrafiltrace - $3 \text{ nm} - 0,1 \mu\text{m}$
- nanofiltrace - $1 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$
- reverzní osmóza - $< 1 \text{ nm}$

3. dle způsobu filtrace:

- plošná filtrace – filtrační mechanismy: síťový jev
- hloubková filtrace – filtrační mechanismy: přímý záchyt, setrvačné usazení, difuzní a elektrostatický záchyt [1]



Obrázek č. 2: Typy filtrace [3]

Vzduchová filtrace:

Mohou být uplatněny oba základní způsoby filtrace v závislosti na filtračních parametrech (zejména velikost částic a rychlost jejich pohybu).

Aplikace: Kabinový filtr, vzduchový filtr v motoru, filtr spalin...

Kapalinová filtrace:

Více se uplatňuje plošný způsob filtrace, zejména sítový efekt. Ostatní mechanismy filtrace jsou potlačeny z důvodu velkých sil daných proudící kapalinou. K jejich uplatnění dochází při snížení rychlosti toku, nebo v místech turbulentí.

Aplikace: Filtrace paliva, oleje, ostatních kapalin (brzdná kapalina, hydraulika...).

Vyšší jsou nároky na mechanickou odolnost filtračního materiálu.

Hlavní rozdíl je ve viskozitě disperzního prostředí a tím i v uplatněných filtračních mechanismech.

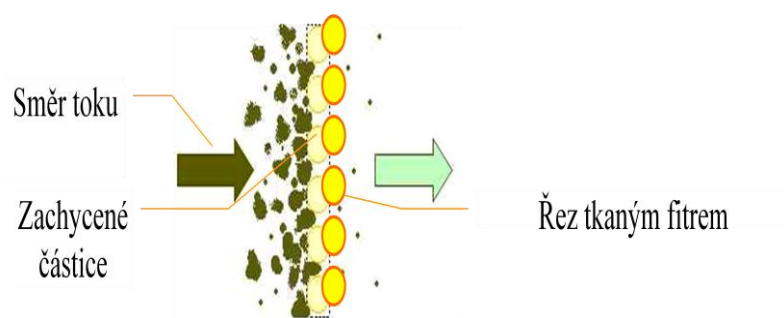
Plošná filtrace:

Podstatou tohoto druhu filtrace je to, že částice jsou zachytávány na povrchu filtru a vytvářejí tzv. filtrační koláč (důležité zejména pro čistitelné filtry). Uplatňuje se zde filtrační mechanismus zvaný „sítový jev“. Podstatou tohoto jevu je to, že dochází k zachycení všech částic větších, než jsou prostory mezi vlákny (póry).

Při znalosti velikosti zachytávaných částic lze odhadnout, které částice budou zachyceny se 100 %-ní účinností. Problém je způsob, jak definovat velikost póru a fakt, že při filtraci se velikost póru mění.

Typické filtrační materiály, kde se uplatňuje sítový jev:

- Spunbond,
- Tkanina, kde velikost póru lze nastavovat dostavou, případně zátěrem
- Vpichovaná textilie opatřená zátěrem, natavená, nebo lisovaná za tepla
- Jiný typ netkané textilie lisované za tepla [1]



Obrázek č.3: Schéma procesu plošné filtrace [1]

1.1. Filtrační vlastnosti

Efektivita filtrace:

Je to množství zachycených částic vztažené na celkové množství částic nalétávající na filtr. Čím je efektivita vyšší, tím je filtr účinnější. Efektivita je dána vztahem:

$$E = \left(1 - \frac{G_1}{G_2}\right) \cdot 100$$

kde G_1 je množství částic nezachycených filtrem, G_2 je množství částic nalétávající na filtr. Výraz G_1/G_2 se nazývá průnik filtru.

Efektivita se mění v průběhu procesu filtrace v důsledku zanášení filtru částicemi. Což je způsobeno tím, že částice, které jsou zachycené na povrchu vlákna, se samy stávají filtrem a zvyšují tak jeho činnou plochu.

Tlakový spád:

Vyjadřuje odpor filtru vůči toku disperzního prostředí a rozdíl tlaku před a za filtrem.

Cílem je najít filtr s velkou efektivitou a nízkým tlakovým spádem. Tlakový spád je dán vztahem:

$$\Delta p = p_1 - p_2$$

kde p_1 je tlakový spád před filtrem a p_2 za filtrem. [1]

Tlakový spád se mění v průběhu procesu filtrace v důsledku zanášení filtru zachycenými částicemi. Jeho růstem je obvykle dána životnost filtru – buď naroste do hodnoty, kdy již není možné požadovaný objem disperzního prostředí transportovat skrz filtr, nebo dojde k poškození filtru, případně poklesu efektivity.

Životnost filtru:

Vyjadřuje délku použitelnosti filtru, může být vyjádřena jako množství částic, které je filtr schopen zachytit, než dojde k nárůstu tlakového spádu na definovanou (kritickou) mez. Životnost je určena rychlostí zanášení filtru a koncentrací částic před filtrem. Životnost lze určit dle jímavosti:

$$J = E_s * m_p$$

kde E_s je střední hodnota efektivity a m_p je množství částic nanesených na filtr do chvíle, kdy dosáhne hodnotu 250, respektive 450 Pa. Ze znalosti koncentrace částic lze odhadnout i čas života filtru.

Prodyšnost:

Je to schopnost porézního materiálu transportovat dané množství disperzního prostředí daným průřezem. Vyjadřuje se různě podle míry zjednodušení.

Prodyšnost (tedy propustnost pouze pro vzduch) podle mezinárodních norem (například EDANA 140.1) je definován rovnicí:

$$k_1 = \frac{Q}{A}$$

kde k_1 je prodyšnost ($\text{l/dm}^2/\text{min}$), Q je průtok disp. prostředí (l/min) a A je plocha průřezu filtru.

Permeabilita je měřena při tlakovém spádu 196 Pa (případně 98,1 Pa nebo jiné) a nelze správně porovnávat prodyšnosti měřené při různých tlakových spádech.

Na základě D'Arcyho zákona je propustnost (zde již obecně pro plyn i tekutiny)

definována dle rovnice: $k_2 = \frac{Q}{A \cdot \Delta p}$

kde k_2 je koeficient propustnosti (permeabilita) (m/Pa/sec) a Δp je tlakový spád (Pa). Na základě D'Arcyho zákona lze propustnost definovat se započítáním viskozity a tloušťky filtru dle vztahu:

$$k_3 = \frac{Q \cdot h \cdot \eta}{A \cdot \Delta p}$$

kde k_3 je koeficient propustnosti (m^2), η je dynamická viskozita (Pa.sec), a h (m) je tloušťka filtru.

Podle modelu Hagen-Dupuit-D'Arcy's lze propustnost definovat vztahem:

$$\Delta p = \frac{\eta \cdot h}{K_3 \cdot A} \cdot Q + \frac{\rho \cdot C \cdot h}{A} \cdot Q^2$$

kde k_4 je koeficient propustnosti a C je koeficient nelinearity.

Tento model je vhodný pro výpočet propustnosti viskozních tekutin, kde je vztah mezi tlakovým spádem a průtokem disperzního prostředí nelineární. Míru nelinearity vyjadřuje koeficient C .

Propustnost filtru s více vrstvami:

Máme – li filtr složený z více vrstev a známe-li propustnost k_2 jednotlivých vrstev, pak pro jednoduchý D'Arcyho zákon lze odvodit vztah mezi propustnostmi jednotlivých vrstev a celkovou propustností. Při předpokladu konstantního průtoku platí:

$$\Delta p_t = \sum_i \Delta p_i \qquad \frac{1}{K_{total}} = \sum_i \frac{1}{K_{li}}$$

kde Δp_i and k_{2i} jsou tlakové spády a koeficienty propustnosti jednotlivých vrstev. [1]

1.2. Typy filtrů

V této kapitole jsem se zaměřila na všeobecné popsání filtrů, které se při filtraci používají. I když tyto filtry nesouvisí s kapalinovou filtrací, myslím si, že je dobré zde pro názornost uvést alespoň základní informace o těchto filtrech.

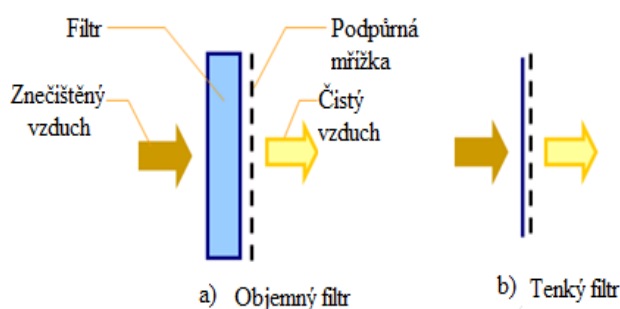
Ploché filtry:

Nejjednodušší varianta (pouze filtrační rouno umístěné do nosného rámu). Mohou být opatřeny zpevňující mřížkou.

Podle technologie a typu filtrace se dělí na:

- Tenké - určené pro povrchovou filtraci. technologie výroby: tkaniny, pleteniny, spunbond, spunbond-meltblown (SM).
- Objemné určené pro hloubkovou filtraci. technologie výroby: termicky nebo chemicky pojené objemné netkané textilie, vpichované textilie, objemný meltblown.

Použití: Levné filtry pro jednoduché aplikace, čističky vzduchu, filtry pro vysavače, kabinové filtry do aut, digestoře a jako předfiltry pro většinu systémů ventilace vzduchu. [1]



Obrázek č. 6: Schéma plochého filtru[1]

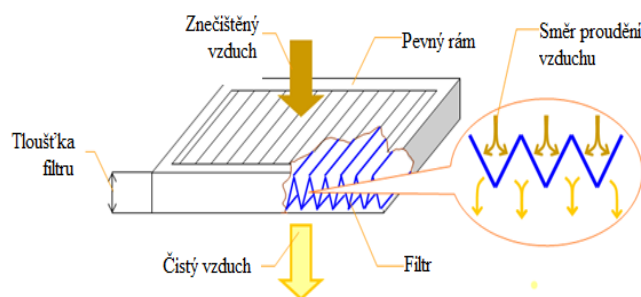
Skládané filtry:

Vhodné pro vysoce účinné filtry, kdy filtrační materiál má vysokou účinnost, ale i vysoký tlakový spád. Proces skládání vede k výraznému zmenšení tlakového spádu a mírnému zvýšení efektivity filtrace.

Je možné skládat pouze materiály tuhostí podobné papíru – nevýhoda. Jedná se o lisované netkané textilie, nebo naplavované vrstvy ze syntetických vláken, případně skleněných mikrovláken.

Je nutné umístit filtrační materiál do neprodyšného rámu s tloušťkou 1 – 4 cm – vyšší cena, vyšší nároky na prostor pro filtr.

Použití: Jako předfiltry, HEPA filtry, letecké systémy ventilace a klimatizace, automatické filtry vzduchu v kabině, většina průmyslových aplikací, respirátory. [1]



Obrázek č. 7: Schéma skládaného filtru [1]

Kapsové filtry:

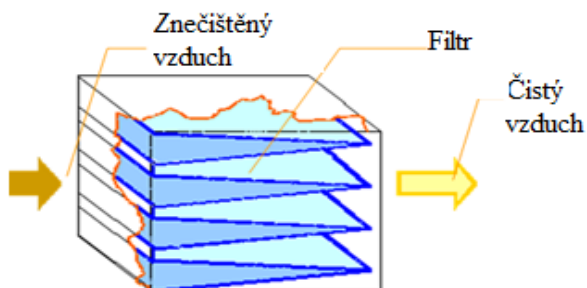
Princip i výhody podobné jako u skládaných filtrů, tloušťka filtru je ale srovnatelná s ostatními rozměry.

Výhodou je možnost zpracovat jakýkoliv textilní materiál (nemusí být tuhý)

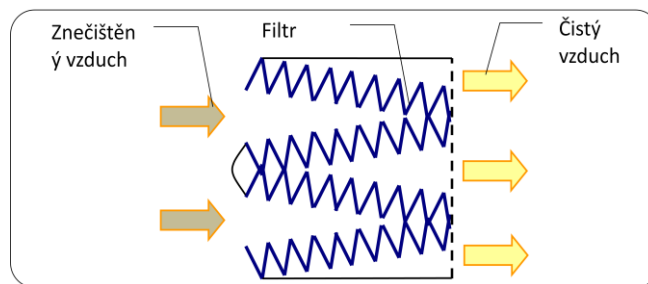
Nevýhodou jsou rozměry a cena – z filtračního materiálu se nejprve šijí kapsy, které jsou následně ručně vkládány do rámu.

Lze kombinovat kapsové a skládané filtry – maximalizace filtrační plochy.

Použití: Pro průmyslové aplikace, v klimatizačních jednotkách, kabinové filtry. [1]



Obrázek č. 8: Schéma kapsového filtru [1]



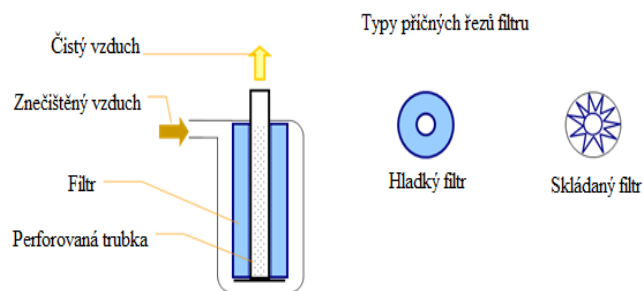
Obrázek č. 9: Kombinace kapsového a skládaného filtru

Patronové filtry:

Popis: Plochá (tenká i objemná), nebo skládaná filtrační vrstva navinutá na perforované dutince.

Výhodou je velká filtrační plocha při malých rozměrech filtru a samotěsnicí schopnost filtrační vrstvy.

Použití: Kabinové filtry, vzduchové filtry motoru, palivové filtry, olejové filtry, výhodné zejména pro kapalinovou filtraci. [1]

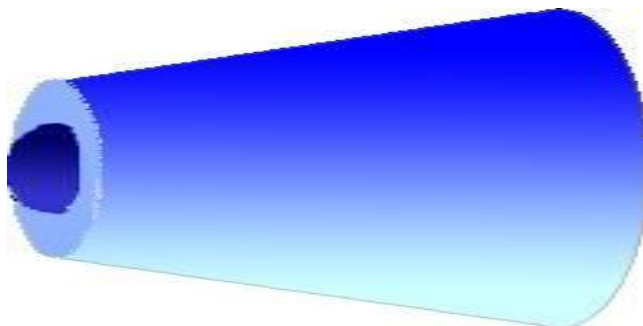


Obrázek č. 10: Schéma patronového filtru [1]

Speciální typ patronového filtru: kónický filtr

Výhoda: Díky speciálnímu tvaru malý rozměr, velký povrch, menší zakřivení proudnic při průtoku. Vhodné pro rychle proudící tekutinu – palivo.

Použití: Olejové a palivové filtry. [1]



Obrázek č. 11: Kónický filtr [1]

2. POROZITA A PRŮMĚR MEZIVLÁKENNÉHO PÓRU

Porozita: Vyjadřuje podíl objemu vlákenného útvaru vyplněného vzduchem. Vláknenný útvar má celkový objem V_c , vlákna v něm mají objem V . Objem vzduchu (objem mezivláknenných útvarů) je $V_c - V$. Porozita je pak definována vztahem:

$$V = \frac{V_c - V}{V_c} = 1 - \frac{V}{V_c} = 1 - \mu$$

Stejný objem vzduchu může být v několika málo velkých pórech, nebo v množství malých pórů. [4]

Povrch pórů:

Lze odvodit za předpokladu, že tam, kde končí vlákno, začíná vzduch kolem něj. Povrch pórů je současně povrchem vláken (uvažujeme styk vláken v bodech či křivkách). Pokud by byly v kontaktech mezi vlákny styčné plochy, nemohly by být do povrchu pórů zahrnovány. Předpoklad lze zapsat ve tvaru:

$$A_p = A = L\Pi d(1 + q)$$

kde A je povrch póru, L délka vláken, d průměr póru a q je tvarový faktor póru.

Tvar mezivláknenných pórů je ve skutečnosti značně složitý. Pro snazší pochopení je zaveden modelový *předpoklad*, že mezivláknenné póry mají tvar **kapilár** (kapiláry nemusejí mít kruhový průřez, ale pro filtrační aplikace je vhodné definovat pór jako kruhový, respektive kulový v prostoru, průmět do mezivláknenného prostoru). Pro póry jsou definovány podobné veličiny jako u vláken:

L_p ...délka pórových kapilár ve vlákenném útvaru

d_p ...ekvivalentní průměr póru

q_p ...tvarový faktor póru

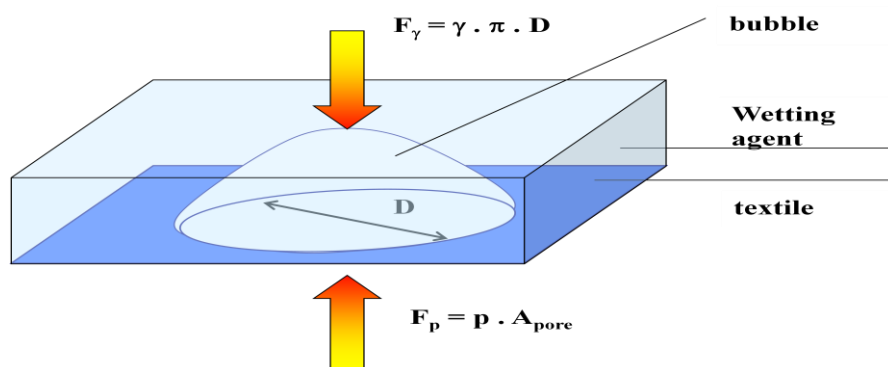
[4]

Zjišťování velikosti pórů - metody:

1. Obrazová analýza 2D obrazu – přímá metoda. Lze definovat různý tvar póru, nelze však aplikovat pro obraz 3D struktury.
2. Prosévání definovaných částic skrz textilií. Limitováno velikostí částic do desetin milimetru, pak jejich prosévání omezuje adheze k vláknům.
3. Průnik tekutiny skrz testovanou textilií. Sleduje se vztah mezi povrchovým napětím (mezi kapalinou a textilií) a tlakem, kterým je tekutina vytlačována z textilie (nebo naopak vtlačována)
 - a) Smáčivá tekutina je vytlačována ven – bublinková metoda, bubble point test
- lze měřit velikost pórů menších než mikrometr
 - b) Nesmáčivá tekutina je vtlačována dovnitř – mercury porosimetry [1]

2.1. Bublínková metoda

Umožňuje zjišťovat velikost největšího, případně průměrného póru v textilií. Vláknenný útvar (u kterého předpokládáme kruhový tvar pórů) je z jedné strany smočen tenkou vrstvou smáčivé kapaliny. Síla, kterou kapalina proniká pórem je daná velikostí povrchového napětí a obvodu póru (gravitační sílu lze zanedbat). Z druhé strany vláknenného útvaru působíme tlakem vzduchu, který se snaží kapalinu z textilie vytěsnit. Síla je daná tlakem a plochou póru. Z rovnováhy síly dané povrchovým napětím a síly dané tlakem vytlačující kapalinu z póru lze vypočítat jeho velikost. D je průměr póru, γ povrchové napětí kapaliny, p působící tlak vzduchu a A_{pore} plocha kruhového póru.



Obrázek č.12: Princip bublinkové metody [1]

Z praktického hlediska je nejjednodušší zjistit velikost největšího póru v textilií, neboť to je místo, kde při postupném zvyšování tlaku dojde nejdříve k vytlačení kapaliny z póru – objeví se první bublinka vzduchu. Předpoklad kruhového tvaru póru odpovídá reálné aplikaci, neboť tvar bublinek je kruhový a také tvar filtrovaných částic je vhodné aproximovat koulí, respektive kruhem pro 2D projekci.

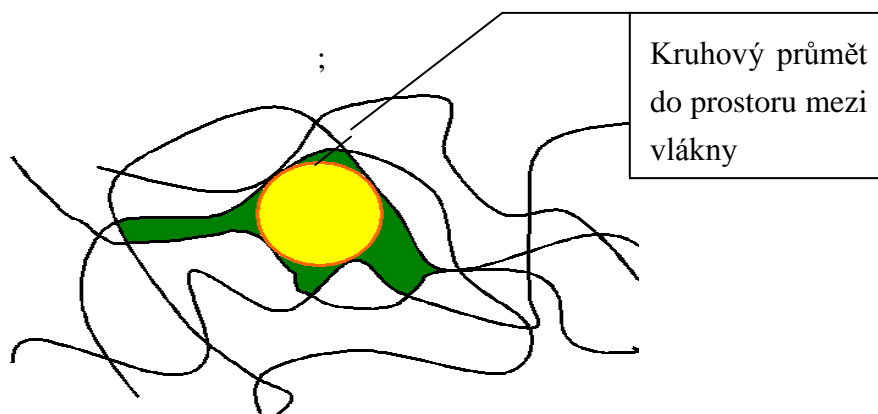
Výpočet velikosti průměru póru:

$$d = \frac{4 \cdot \gamma}{p}$$

kde d je průměr póru, γ je povrchové napětí kapaliny a p je tlak.

Tuto metodu lze upravit i pro zjištění velikosti průměrného póru. Pokud se bude zvyšovat tlak, bude vlákenným útvarem pronikat více vzduchových bublinek.

Dokážeme-li zjistit průtok prošlého vzduchu a vytvořit graf závislosti průtoku na působícím tlaku, pak porovnáním grafů pro suchý a smočený vlákenný útvar získáme hodnotu tlaku pro výpočet velikosti průměrného póru. [1]



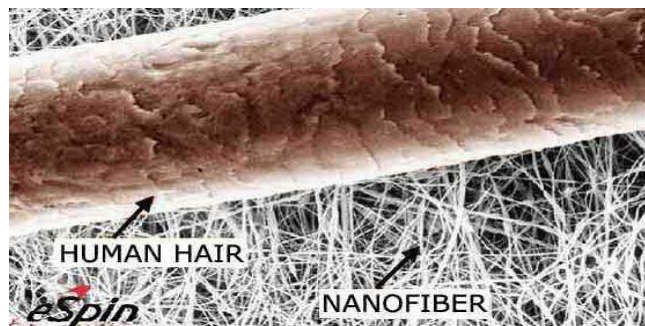
Obrázek č. 13: Definice póru z filtračního hlediska [1]

3. POUŽITÍ NETKANÝCH TEXTILIÍ (NANOVLÁKEN) A ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

Definice NT: Netkaná textilie je vrstva vyrobená z jednosměrně nebo náhodně orientovaných vláken, spojených třením, kohezí, a nebo adhezí s výjimkou papíru a výrobků vyrobených tkaním, pletením, všíváním, proplétáním nebo plstěním.

Nanovláknny jsou myšlena vlákna, o průměru menším než jeden mikrometr. [5]

Jsou to vlákna tisíckrát tenčí než lidský vlas. Lze je pozorovat pouze elektronovým mikroskopem. Unikátní jsou právě jejich vlastnosti. Díky svým rozměrům mají obrovský měrný povrch, naopak váží pouze 0,1 - 1 gram na metr čtvereční. Vzhledem k nízké hmotnosti je při jejich výrobě spotřebováno malé množství polymerů. I když jsou některé polymery drahé, nanovláknno přijde relativně levně, řádově na jednotky až desítky korun na metr čtvereční. [17]



Obrázek č. 14: Nanovláknna vs. lidský vlas [18]

Výhody nanovláken při procesu filtrace:

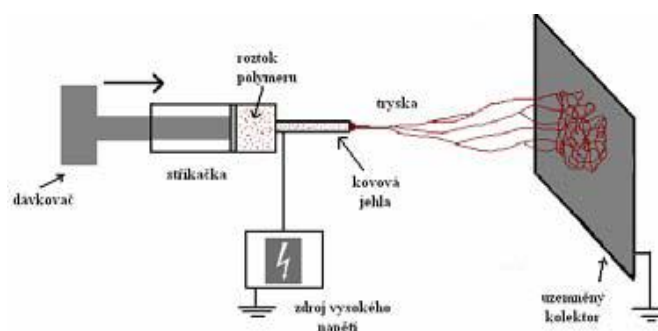
- velký měrný povrch vláken
- malé póry
- specifické okrajové podmínky proudění
- malé množství použitého materiálu

3.1. Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování je metoda tvorby vláken z roztoku (nebo taveniny) za přítomnosti silného elektrostatického pole. Roztok je dávkovacím zařízením vytlačen z trysky, která je zároveň jednou z elektrod elektrostatického pole. Působením elektrostatického pole dochází k vytažení vláknenného útvaru směrem k opačné elektrodě a následnému rozštěpení na jemná vlákna. Jejich měrný povrch je natolik velký, že ještě před dopadem na opačnou elektrodu jsou vlákna vysušena. Působení elektrického pole lze popsat dvěma efekty:

1. Tvorba a transport vláknenného útvaru k opačné elektrodě

Elektrostatické pole může být velmi nehomogenní, jeho intenzita závisí mimo jiné na geometrii elektrod. Čím menší je poloměr křivosti, tím vyšší intenzita elektrostatického pole. Umístíme-li tedy polymerní roztok na špičku tzv. „ostré“ elektrody (elektroda s malým poloměrem křivosti), působí na něj mnohem větší síla, než na jiném místě elektrostatického pole. Působením této síly se malá ploška hladiny roztoku deformuje, přičemž s růstem její deformace roste i intenzita elektrostatického pole na ni působící. Vzniklá špička je tažena k protější elektrodě a lavinovitě s sebou strhává další polymer. Vzniklý útvar se nazývá Taylorův kužel [Taylor, 1964]. Z uvedeného popisu je vidět, že působení síly elektrostatického pole má lavinovitý charakter a k jeho spuštění stačí vhodným způsobem zakřivit povrch polymerního roztoku. Tato úvaha vede k modifikaci původní metody elektrospinning. [8]



Obrázek č.15: Princip elektrostatické zvlákňování – zvlákňování z kapiláry [6]

2. Rozštěpení vlákenného útvaru na jemná vlákna

Stejně nabitě částice vlákenného útvaru na sebe působí odpudivě, přičemž tato síla může být větší, než síla vazeb mezi makromolekulami. Vzhledem k tomu, že makromolekuly jsou orientovány ve směru vlákenného útvaru, může za určitých podmínek dojít ke štěpení na jemná vlákna.

Zvlákňovat lze z roztoků nebo tavenin – organických, syntetické polymery i biologické polymery. [8]

Podmínky ovlivňující proces elektrostatického zvlákňování nanovláken:

a. Materiálové podmínky

- typ polymeru
- jeho molekulová hmotnost a distribuce molekulových hmotností
- rozpouštědlo a koncentrace (pro roztoky)
- teplota (pro taveniny)
- aditiva
- elektrická vodivost roztoku či taveniny
- povrchové napětí
- viskozita

b. Procesní podmínky

- uspořádání spinneru (např. menší průměr jehly = jemnější vlákna, nanospider = více trysek = větší výkon)
- použité napětí (např. vyšší napětí = tvorba perličkového efektu)
- vzdálenost od kolektoru
- okolní teplota
- vlhkost
- elektrické vlastnosti podpůrného – nosného materiálu (např. antistatická úprava = rovnoměrnější vrstva) [8]

3.2. Technologie Nanospider™

Nanospider™ je technologie zvlákňování z volné hladiny roztoku polymeru v silném elektrostatickém poli bez použití trysek. Tato technologie se zakládá na objevu: že je možné zvlákňovat nejen za pomoci kapiláry z kapky polymeru procházejícího tryskou do elektrického pole, ale z celé tenké vrstvy roztoku polymeru a umožňuje průmyslovou výrobu netkaných textilií tvořených vlákny o průměru 200 až 500 nanometrů.

Technologie umožňuje výrobu nanovláken z vodou rozpustných polymerů, z polymerů ředitelných rozpouštědly (jako jsou kyseliny nebo bipolární roztoky) či z meltů (tavenin polymerů). Jsou vhodné pro výrobu organických a anorganických vláken. Tato technologie je velmi mnohostranná a splňuje všechny náročné požadavky jako jsou snadná přizpůsobitelnost výrobních parametrů a flexibilita nastavení dle individuálních představ výroby nanovláken.

Technologie Nanospider™ využívá jednoduše tvarovaných elektrod, které jsou částečně ponořeny do polymerního roztoku. Jsou mechanicky prosté a neobsahují žádné části, které by se mohly snadno zablokovat (v porovnání s elektrospinningem používajícím trysky).

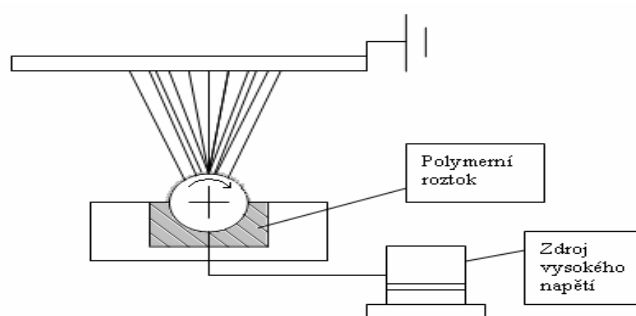
Počet vláken vyrobených na jednom zvlákňovacím zařízení je udáván vzdáleností Taylorových kuželů. Při procesu zvlákňování z volné hladiny roztoku polymeru v elektrickém poli je tato vzdálenost udávána přirozeným samo-přizpůsobením Taylorových kuželů. Čím vyšší je počet Taylorových kuželů, tím vyšší je nejen produktivita, ale i homogenita a konzistentnější morfologie nanovláknenné vrstvy.

Výrobní parametry:

- parametry roztoku (vodivost, teplota, povrchové napětí, atd.)
- parametry okolního prostředí (teplota, vlhkost, atd.)
- základní parametry materiálu (povrchový elektrický odpor, atd.)
- parametry zařízení (napětí, vzdálenost elektrod, atd.) [7]

Technologie umožňuje:

- vysokou výrobní kapacitu a rozšiřitelnost
- vysokou rovnoměrnost průměru vláken a nanosené nanovlákněné vrstvy
- hospodárný provoz a snadnou údržbu
- flexibilitu v používání mnoha různých polymerů a podkladových materiálů [7]



Obrázek č. 16: Schéma – Nanospider

4. FILTRACE KAPALIN S VYUŽITÍM NANOVLÁKENNÝCH MATERIÁLŮ, METODY TESTOVÁNÍ PÓRŮ V NANOVLÁKENNÉ VRSTVĚ

4.1. Filtrace kapalin a nanovlákn

- čištění odpadních vod
- odstraňování kontaminujících látek (těžké kovy, organické látky)
- čištění a recyklace průmyslových vod

Hlavní výhody jsou:

- vysoká efektivita
- rychlý účinek
- selektivita [9]

Afinitní (adsorptivní) membrány selektivně zachycují konkrétní molekuly a docilují tím znehybnění určité sběrné látky na povrchu membrány. V oboru ochrany životního prostředí nalézají afinitní membrány využití při dekontaminaci a regeneraci znečištěných toků – při recyklaci průmyslových vod, odstraňování iontů těžkých kovů, rekuperaci kovů, eliminaci čpavku, odstraňování radioaktivních látek a separaci izotopů, čímž odstraňují některé kategorie látek zamořujících životní prostředí, které nemohou být eliminovány tradičními metodami čištění. Z odpadních vod mohou být pomocí afinitních membrán odstraněny jak anorganické škodliviny, jako např. kadmium, rtuť a olovo, tak i organické sloučeniny.

Nanovlákná mohou být používána ve fotokatalýze pomocí zachycování katalyzátoru mezi dvěma či více nanovláknennými membránami. Vysoce propustná nanovláknenná membrána podrží katalyzátor na místě určení a umožní další průběh reakce na celém povrchu katalyzátoru. Pokud jsou v katalyzátoru použity nanočástice, stává se několikavrstvá nanovláknenná membrána mnohem efektivnější v zabraňování úniku škodlivých nanočástic.

Při procesech přípravy vody lze velmi dobře využít přidaná nanovlákná. Použití je vhodné pro přípravu čisté a ultračisté neionizované vody, změkčování vody, přípravu vody do přenosných tanků, destalinizaci (odsolování). Toto jsou pouze příklady z celé řady možných využití.

Nanovlákná jsou lepší alternativou k široce používané technologii koagulace/ flokulace (srážení/vločkování), které nejsou schopné zcela odstranit znečišťující látky a navíc vytvářejí nadměrné množství kalu, který vyžaduje další zpracování a likvidaci. Navíc mohou nanovlákná lehce přispět k lepším výsledkům, než dosahují nejběžněji

používané porézní iontoměniče z gelové pryskyřice a dokonce než mikrovláknenné iontoměniče, a to především díky:

- vyšší kinetice – vysoká rychlost výměny iontů, vysoká vaznost v intersticiálním prostoru
- vysoké selektivitě – může být aplikována široká škála funkčních skupin
- malému objemu, nízké hmotnosti – nízká plošná hmotnost nanovláknenné membrány
- vysokému stupni čištění – kompletní odstranění [9]

4.1.1. Nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO)

Nanofiltrační membrány (NF) jsou relativně novou třídou membrán předurčených svými vlastnostmi pro ultrafiltraci a reversní osmózu. Jejich separační mechanismus zahrnuje jak prostorový tak elektrický efekt filtrace. Tato kombinace nanofiltračních membrán zaručuje vysokou efektivitu jak pro čištění a přípravu pitné vody tak zároveň v rámci odbourávání škodlivin a organických znečištění.

NF membrány jsou obvykle charakterizovány strukturálními parametry jako **pórovitost** a **velikost pórů**, **tloušťka membrány** a **elektrické vlastnosti**, např. **hustota povrchového náboje**.

Strukturální vlastnosti jsou určovány elektronovým (SEM) nebo atomovým (ATM) mikroskopem. Tato měření jsou obvykle velmi nákladná, časově náročná na vyhodnocení a ačkoliv jsou nezbytná pro zjištění strukturálních charakteristik, v žádném případě nesplňují a nepopisují chování filtrů v zátěžovém cyklu.

Reverzní osmóza je nejpoužívanějším membránovým procesem. Odsolování mořské a brakické vody a příprava demineralizované vody jsou hlavními aplikacemi reverzní osmózy. Ideální reverzně osmotická membrána propouští pouze vodu, hydratované ionty jsou membránou zadržovány. Pro průchod vody membránou je potřeba překonat osmotický tlak, který může dosahovat desítek barů. Aplikace provozované při 70 bar nejsou výjimkou. Kompozitní membrány jsou vyrobeny z několika vrstev různých polymerů. Moduly se používají téměř výhradně spirálně vinuté, výjimečně dutá vlákna.

Hnací silou procesů je tlakový rozdíl nad a pod membránou. Ideální reverzně osmotická membrána zachycuje všechny látky větší než molekuly vody, zatímco nanofiltrace část jednomocných anorganických solí propouští a separuje je tak od dvoumocných solí a organických látek. Reverzně osmotické membrány se vyznačují velmi vysokou rejekcí, tj. schopností zachycovat ionty. Hodnoty rejekcí solí nad 99% nejsou v reverzní osmóze výjimkou. Rejekce nanofiltračních membrán vykazuje pro různé ionty značný rozptyl. Zatímco dvoumocné ionty jsou povětšinou membránou separovány, rejekce jednomocných iontů a některých dalších nízkomolekulárních látek je o poznání nižší.

[10]

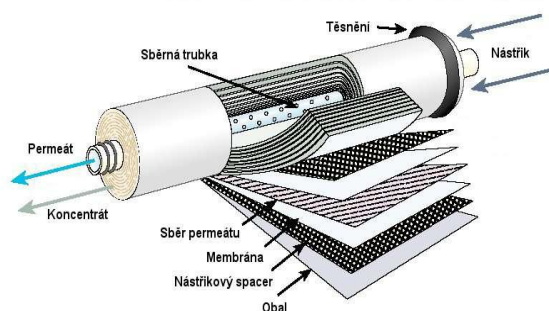
NF i RO pracuje vždy v cross-flow uspořádání, přičemž je třeba dodržovat limity průtoků nástriku, permeátu a retentátu. Průtok retentátu musí být dostatečně vysoký, aby byly dodrženy hydrodynamické podmínky v modulu, průtok permeátu nesmí překročit hranici, kdy dochází ke scalingu (srážení anorganických solí (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} ...) či krystalizace organických látek) v retentátu a k nevratnému poškození membrán, průtok nástriku nesmí překročit množství, při kterém by vzniklá tlaková ztráta na modulu překračovala výrobcem stanovený limit. Srážecí rovnováhy, a v důsledku i výtěžek, lze posunout přidávkem antiscalantů, zanášení membrán koloidy, bakteriálním povlakem a dalšími složkami lze omezit přidávkem antifoulantů.

Hnací síla musí překonat osmotický tlak, který se projevuje v reverzní osmóze a částečně i v nanofiltraci. Osmotický tlak je přímo úměrný koncentraci, se vzrůstající koncentrací v nástriku se tak zvyšuje energetická náročnost procesu. Při odsolování mořské vody, největší aplikaci reverzní osmózy, se osmotický tlak pohybuje okolo 2,5 MPa v nástrikovém proudu, v koncentrátovém proudu může dosahovat až několika MPa. Mechanismus separace není úplně prokázán, předpokládá se separace způsobená různou rychlostí rozpouštění a difuze látek a rozpouštědla v polymerní struktuře membrány. K popisu závislosti průtoku na tlaku lze však použít jednoduchý vztah vycházející z Darcyho rovnice, ve kterém je tlaková hnací síla snížena o osmotický tlak.

Modelování NF je komplikovanější. Modely jsou založeny na teoriích porézních i neporézních, nabitých i nenabitých membrán. Většinou se používají jednoduchý model založený na různé rychlosti rozpouštění látek v membráně a různé rychlosti jejich difuze

polymerem, nebo model Speigler-Kedemův odvozený z teorie nerovnovážné termodynamiky. [10]

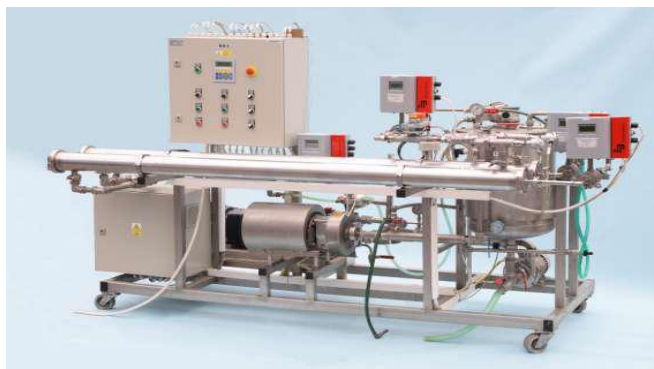
Nanofiltrační i reverzně osmotické membrány jsou používány nejčastěji ve formě spirálně vinutých modulů, objevují se i dutá vlákna. Oba typy elementů se snadno zanášejí, proto je nutný pojistný filtr při zpracování relativně čistých vod (podzemních), (klasická chemická předúprava - sedimentace, čiření, flokulace, flotace, písková filtrace apod.) a nebo předúprava porézními tlakovými membránovými procesy – (mikrofiltrací a ultrafiltrací). Spirálně vinuté elementy se vyrábějí výhradně polymerní s kompozitní strukturou (více vrstev různých materiálů), jejich chemická i teplotní odolnost je omezena použitými materiály, vysokou citlivost mají např. k chlóru, který je nutno úplně odstranit. [10]



Obrázek č. 17: Spirálně vinutý membránový modul [10]

Aplikace NF zahrnují: *snižování tvrdosti a obsahu organických látek (pesticidů) při výrobě pitné vody, ke snížení obsahu solí, těžkých kovů, zbarvení a organických látek odpadních vod, k odsolování barviv, léků, speciálních chemikálií, k recyklaci organických látek, barevných kovů, katalyzátorů, kyselin, zásad, k separaci aminokyselin, ke koncentraci a odsolování syrovátky či cukerných roztoků, k čištění odpadních vod papírenského a kožedělného průmyslu, k čištění odpadní vody ropného průmyslu.*

Aplikace RO zahrnují: *odsolování mořských a brakických vod, produkce ultračisté vody pro elektronický průmysl, koncentrace ovocných šťáv, cukru, kávy, mléka, syrovátky, recyklace kovů v galvanickém průmyslu.* [10]



Obrázek č.18: Pilotní jednotka RO/NF [10]

4.2. Způsoby zjišťování velikosti pórů v nanovlákněné vrstvě

K měření vlastností pórů nám slouží různé techniky. Nicméně žádná technika nám nezměří všechny zjišťované vlastnosti. Často se stejná vlastnost měří různými technikami. V této kapitole budou nejznámější techniky měření stručně popsány.

V materiálech se běžně vyskytují tři druhy pórů:

- uzavřené póry – jsou nepřístupné
- slepé póry – které v materiálu nikam nevedou
- průchozí póry – umožňují proudění tekutin materiálem [11]



Obrázek č. 19: Uzavřený (closed), slepý (blind) a průchozí (through) pór
v materiálu [11]

Důležitou hodnotou pro charakteristiku pórů ve filtračním médiu je ***průměr průchozího póru***, dále jsou to ***největší průměr póru, střední průměr póru, tvar póru, distribuce póru, objem póru, distribuce objemu póru, plocha, prodyšnost, propustnost plynu a vliv provozních parametrů jako je napětí v tlaku, cyklická komprese, tlak, teplota, chemické prostředí, orientace vzorku, nehomogenita a vrstvené a odstupňované plochy***.

Existují dva druhy techniky, které se využívají pro zkoumání strukturálních charakteristik pórů – mikroskopická a makroskopická.

Mikroskopické techniky zahrnují metody, jako vysoko světelné rozlišení, elektronová mikroskopie, rozptyl paprsků x. Tyto techniky jsou vhodné pro zkoumání malých ploch, jsou velmi časově náročné a drahé.

Makroskopické techniky jsou uplatňovány při zkoumání velkých ploch, jsou založeny na vytlačování kapalných částic, na vnikání kapaliny a adsorpci plynů. U této techniky můžeme zjišťovat např. velikost pórů. [11]

Makroskopické techniky			
Vyloučené částice	Vytlačování kapaliny	Pronikání kapaliny	Adsorpce plynu
	Měření velikosti pórů proudem vzduchu	Rtuťová porozimetrie	Adsorpce páry

Tabulka č. 1: Makroskopické techniky charakterizující strukturu pórů filtračních médií
[11]

Měření velikosti pórů průtokem vzduchu

Kapalina, jejíž povrchová volná energie se vzorkem je nižší než u vzorku s plynem, se používá k vyplnění pórů. Z důvodu snížení volné energie systému, jsou póry zaplněny spontánně.

Tlak nereaktivního plynu se zvyšuje, aby se odstranila smáčivá kapalina z pórů a mohl jimi procházet plyn. Aby došlo k úplnému odstranění smáčecí kapaliny, musí se tlak plynu rovnat volné energii povrchu smáčené látky.

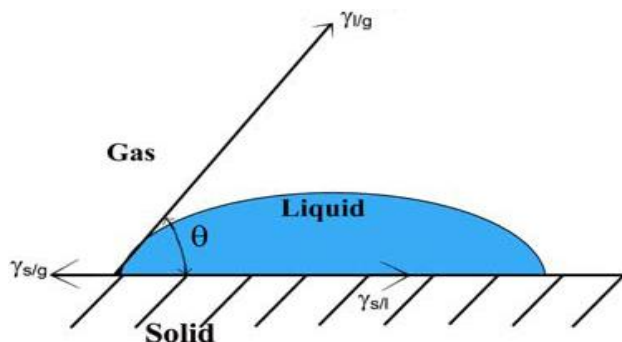
$$p \cdot dV = (\gamma_s/g - \gamma_l/s) dS$$

kde p je rozdíl tlaku, dV je zvýšení objemu plynu v pórech, dS je zvýšení plochy pevná/kapalná látka (snížení plochy pevná látka/plyn), γ_s/g je volná energie plochy pevná látka/plyn a γ_l/s je volná energie plochy pevná/kapalná látka

Vztah mezi povrchovým napětí smáčecí kapaliny a kontaktním úhlem:

$$\gamma_l/s - \gamma_s/g + \gamma \cos \theta = 0$$

kde γ je povrchové napětí a $\cos \theta$ je kontaktní úhel smáčecí kapaliny.



Obrázek č. 20: Vztah mezi kontaktním úhlem a povrchovým napětím [11]

Povrchy pórů se obvykle scházejí a rozcházejí nesprávným způsobem a vytvářejí tak nepravidelné průřezy.



Obrázek č. 21 : Průřezy pórů [11]

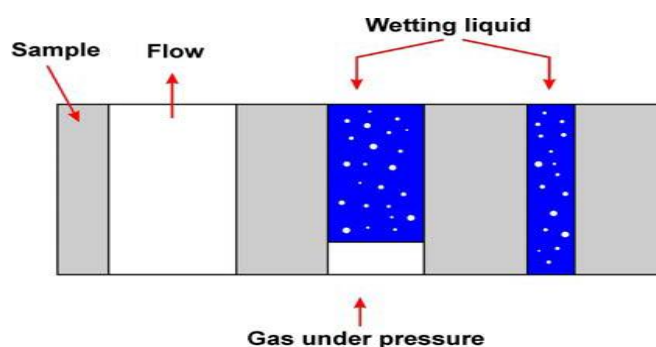
Části filtračních médií mohou být složité a i velikost pórů může být specifická. Průměr pórů na kterémkoliv místě podél jeho cesty, je definován jako průměr D válcové otvory, který má stejný (dS / dV) jako pór.

$$(dS/dV)_{\text{pore}} = (dS/dV) \text{ válcový otvor o průměru, } D = 4/D$$

Vztah mezi průměrem pórů a diferenční tlak potřebný k přemístění smáčení kapaliny v póru:

$$p = 4 * \gamma * \cos\theta / D$$

Tato rovnice udává, že smáček kapalina je jako první odstraněna z největšího póru, a proto je potřeba použití vyšších tlaků, aby byla kapalina odstraněna i z pórů menších.

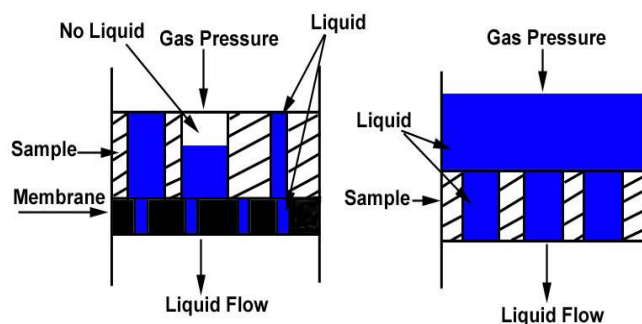


Obrázek č. 22: Princip měření velikosti pórů pomocí průtoku kapilár [11]

Vytlačování kapaliny

V této technice, se umístí vzorek na membrány, jejichž největší pór je menší než nejmenší pór ve vzorku.

Všechny póry vzorku a membrány jsou vyplněny kapalinou, do které je membrána se vzorkem ponořena. Tlakový nereaktivní plyn se používá pro odstranění kapaliny z pórů vzorku. Tlak plynu, který je potřeba k odstranění kapaliny z pórů vzorku není dostatečný k odstranění kapaliny z pórů membrány, protože jsou menší než póry vzorku. V důsledku toho, kapalina ze vzorků prochází membránou, póry membrány zůstávají naplněny kapalinou a zabraňují průniku plynu. [11]



Obrázek č. 23: Princip vytlačování porozity [11]

Diferenční tlak plynu a množství vytlačené kapaliny se měří. Tyto data se používají k určení velikosti objemu pórů, distribuci pórů a velikosti plochy nacházející se mezi póry.

Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je založena na vysokém povrchovém napětí rtuti, která většinu porézních látek nesmáčí (tzn. úhel smáčení θ je vyšší než 90 stupňů). V důsledku toho tlak potřebný pro vtlačení rtuti do pórů závisí na jejich poloměru a to tak, že čím je pór užší, tím je potřebný tlak vyšší. Porovnáním síly způsobené povrchovým napětím rtuti (které se snaží rtuť z póru vypudit) a působícího tlaku se dospěje k Washburnově rovnici:

$$\pi r^2 p = -2\pi \gamma r \cos \theta$$
$$r = -2\gamma \cos \theta / p$$

kde γ značí povrchové napětí rtuti (při 20 °C $\gamma = 0,485$ N/m), θ úhel smáčení povrchu porézní látky rtutí (obvykle se uvažuje $\theta = 130^\circ$), r je poloměr póru, do kterého rtuť vstupuje právě při tlaku p .

Jádrem rtuťových porozimetrů je dilatometr, obsahující vzorek zkoumané porézní látky, který se za vakua naplní rtutí. Dilatometr se umístí do autoklávu, který je zcela zaplněn olejem nebo alkoholem. V autoklávu se postupně zvyšuje tlak, což způsobuje pronikání rtuti do pórů. Objem rtuti vtlačené do pórů při určitém tlaku se určuje z poklesu menisku rtuti v kalibrované kapiláře dilatometru. Tlak se postupně zvyšuje a pokles menisku se registruje (v moderních přístrojích se změna polohy menisku v kapiláře určuje ze změn kapacity kondenzátoru, který je tvořen skleněnou kapilárou dilatometru opatřenou kovovým pláštěm a rtutí, jež kapiláru částečně zaplňuje). [12]



Obrázek č. 24: Dilatometr pro rtuťovou porozimetrii [12]

Rtuťová porozimetrie (bez rtuti)

Tato technika je obdobná jako rtuťová porozimetrie, ale místo rtuti, se používá k pronikání do pórů nesmáčivé kapaliny, která rtuť neobsahuje. Mezi nejčastější kapaliny, které jsou používány, patří voda a olej. Jako kapaliny může být použita i zkušební. Tlaky jsou nízké a menší velikosti pórů jsou snadno měřitelné. [11]

Adsorpce plynu

Když je čistý povrch vystaven působení plynu, na povrchu se vytvoří adsorbovaný film a rozsah jeho adsorpce je dán teplotou, tlakem a druhem plynu. Množství adsorbované páry na povrchu pórů vzorku, je měřené jako funkce tlaku par pod parou rovnovážnou. Data jsou analyzována pomocí teorie BET pro výpočet plochy:

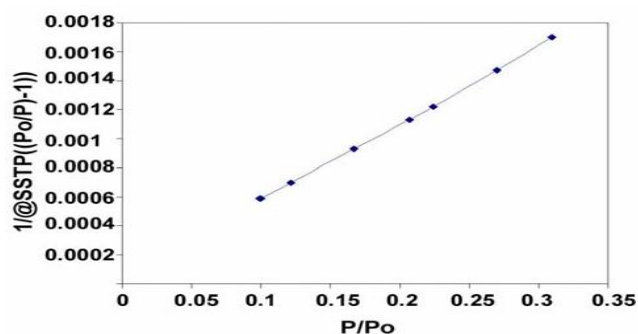
$$\left[\frac{p}{(p_0 - p) * W} \right] = \left[\frac{1}{(W_m * C)} \right] + [(C - 1)/W_m * C] * (p/p_0)$$

kde p je tlak, p_0 je rovnovážný tlak při teplotě měření, W je množství adsorbovaného plynu, W_m je množství plynu, které mohou tvořit jednoduché vrstvy a C je konstanta.

Pokud je tlak par nízký, $[0,05 \leq (p / p_0) \leq 0,35]$ změna $[p / (p_0 - p) W]$ s (p / p_0) je lineární a sklon a průsečíky jsou zaneseny na přímce W_m . Typické výsledky pro filtrační média jsou uvedeny na obrázku 25. Plocha přes a slepé póry se vypočte pomocí následujícího vztahu.

$$S = W_m * N * \alpha / m$$

kde S je plocha na jednotku hmotnosti, W_m je v molech, N je Avogardova konstanta, α je průřez adsorbovaných molekul a m je hmotnost vzorku. [11]



Obrázek č. 25: Lineární změna $[p/(p_o - p)W]$ s (p/p_o) pro filtrační média [11]

Mnoho modelů nástrojů adsorpce plynu jsou komerčně dostupné. Mezi jednoduché modely patří např. stolní modely, které jsou schopné rychle měřit plochy. Složitější modely mohou mít více vzorků komor a jsou schopné měřit plochy, velikost pórů, objem pórů, adsorpce / desorpce izotermy a chemisorpce pomocí různých plynů. [11]

5. VLIV PARAMETRŮ PŘÍPRAVY NANOVLÁKENNÉ VRSTVY NA VÝSLEDNOU VELIKOST PÓRŮ

5.1. Vliv provozních podmínek na výslednou strukturu pórů

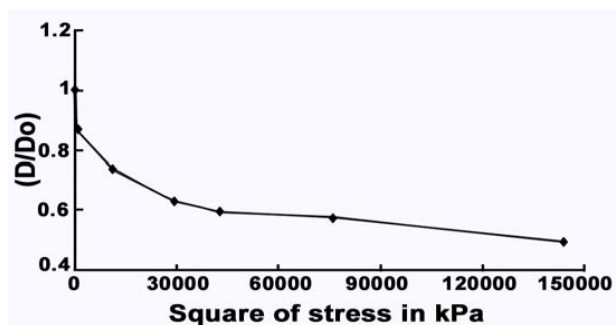
Struktury pórů filtračních materiálů jsou obvykle určovány vnějšími podmínkami. Filtrační materiál je schopen pracovat za napětí, za zvýšených teplot, v chemickém prostředí, při vysokých tlacích a cyklickém namáhání.

Struktury pórů musí být hodnoceny za skutečných provozních podmínek, protože to má vliv na jejich další použití.

Pro testy, které jsou prováděny v simulovaných provozních podmínkách, je nejvyužívanější technika měření pórů proudem vzduchu. Touto technikou lze určit účinky cyklického namáhání, tlakového napětí, teploty, chemického prostředí a tlaku na strukturu pórů.

Jako příklad lze uvést účinek tlakového napětí na největší pór ve filtru, který je znázorněn na obrázku 20. V tomto obrázku je poměr průměru největšího póru D pod

hodnotou tlakového napětí σ a největší průměr póru, který se nachází pod nulovou hodnotou napětí, je zobrazen jako hodnota σ^2 . V tomto případě je účinek tlaku příliš velký a je třeba ho ignorovat. [11]



Obrázek č. 26: Vliv tlakového napětí na největší průměr póru [11]

Metoda vytlačování kapaliny je další technika, která může zjišťovat účinky cyklického namáhání, tlaku, teploty a tlaku na objem pórů. Nicméně i další techniky jsou schopny určit vliv provozních podmínek na vlastnosti struktury pórů filtračních médií.

Srovnání technik:

Techniky, které jsou nejvíce vhodné pro určování konkrétních vlastností struktury pórů, jsou shrnuty v tabulce 2. Pokud je vlastnost označena symbolem \surd , znamená to, že je touto technikou měřitelná, pokud je u vlastnosti uveden \times , znamená to, že vlastnost touto technikou měřitelná není. V tabulce 3, jsou shrnuty provozní vlastnosti těchto technik. [11]

Vlastnosti	Měření velikosti pórů proudem vzduchu	Vytlačování kapaliny	Rtuťová porozimetrie	Rtuťová porozimetrie (bez rtuti)	Adsorpce plynu
Průchozí pór					
Uzavřený průměr	√	×	×	×	×
Největší uzavřený průměr	√	×	×	×	×
Ostatní průměry pórů	×	√	×	×	×
Průtok	√	×	×	×	×
Objem	×	√	×	×	×
Distribuce objemu	×	√	×	×	×
Plocha povr.	√	√	×	×	×
Průchozí a slepý pór					
Průměry všech pórů	×	×	√	√	√
Objem	×	×	√	√	√
Distribuce objemu	×	×	√	√	√
Plocha povrchu	×	×	√	√	√
Propustnost					
Propustnost plynu	√	×	×	×	×
Propustnost kapaliny	√	√	×	×	×
Účinky aplikace na živ.prostředí					
Tlakové napětí	√	√	×	×	×
Cyklické namáhání	√	×	×	×	×
Silné chem. prostředí	√	√	×	×	×
Zvýšená tepl.	√	√	×	×	×
Vysoký tlak	√	×	×	×	×
Vrstvená struktura	√	×	×	×	×
Orientace	√	×	×	×	×

Tabulka č. 2: Možnosti techniky [11]

Vlastnosti	Měření velikosti pórů proudem vzduchu	Vytlačová ní kapaliny	Rtuťová porozimetri e	Rtuťová porozimetrie (bez rtuti)	Adsorpce plynu
Použití toxických mat.	×	×	√	×	×
Vysoký tlak	×	×		×	×
Teplota pod bodem mrazu	×	×	×	×	√
Využití části kapaliny	√	√	×	√	×
Kompliko- vané/časově náročné	×	√	√	×	√

Tabulka č.3: Provozní vlastnosti [11]

Velikost pórů a velikost distribuce pórů nanovlákněné membrány byly studovány pomocí techniky měření velikosti pórů proudem vzduchu. Nanovlákněné membrány byly získány elektrostatickým zvlákňováním z polymerních roztoků buď při pokojové teplotě nebo při zvýšené teplotě. Výsledky ukazují, že velikost pórů a velikosti distribuce pórů jsou silně spojené s hmotností vláken, průměrem vláken a délkou vlákna. Zvýšení hmotnosti membrány způsobilo snížení velikosti pórů a posun v rozložení velikosti pórů směrem k nižším hodnotám. Větší průměr vláken má za následek vytvoření větších pórů. Závislost velikosti pórů na délce vláken byla zkoumána a korelace je navržena mezi velikostí pórů membrán a délkou vlákna. Velikost pórů a distribuce membrán závisí na velikosti a množství vláken a jsou nezávislé na složení materiálů typu spun. [13]

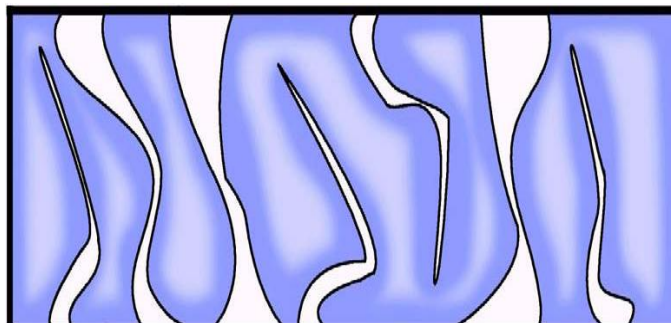
5.2. Využití dalších technik

Žádná technika není schopná určit všechny vlastnosti struktury pórů. Pokud budeme využívat více technik pro zkoumání materiálů, přinese nám to i více poznatků při určování struktury pórů. Poznatky jsou znázorněny v tabulce 4, byly získány pro keramické filtrační médium za využití technik: určení velikosti pórů proudem vzduchu, vytlačování kapaliny, rtuťová porozimetrie. Nástin možných porézních struktur je zobrazen na obrázku č. 26. [11]

V experimentální části byla využita technika vytlačování kapaliny.

Uzavřené póry	
Největší průměr uzavřeného póru	450.4 μm .
Průměr uzavřeného póru	3.867 μm
Rozsah průměru uzavřeného póru	450.4 - 0.39 μm
Průměr všech pórů	18 μm
Objem	1.982 cm^3/g ,
Procento z celk. objemu pórů	79.5 %
Plocha povrchu	0.43 m^2/g
Procento z celkové plochy povrchu	5 %
Tvar	Póry s velikostí 4 μm a > 18 μm
Slepé póry	
Průměr široké části	> 18 μm
Průměr úzké části	$\approx 0.02 \mu\text{m}$.
Objem	0.51 cm^3/g
Procento z celk. objemu pórů	20.5 %
Plocha povrchu	9.01 m^2/g
Procento z celkové plochy povrchu	95 %
Tvar	Kulovitý

Tabulka č. 4: Charakteristika struktury pórů keramického filtračního média [11]



Obrázek č. 26: Náčrt struktury pórů, získaných více technikami [11]

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Prvním cílem experimentální části bylo zjistit, zda je možné lisováním za působení tepla a tlaku ovlivnit velikost póru polyuretanové nanovlákněné vrstvy. Druhým cílem bylo nalezení optimální teploty a tlaku, při které ke změně velikosti póru dochází, aniž by došlo k narušení integrity textilie. K experimentu byly použity vzorky, jejichž podkladovou vrstvu tvořila netkaná textilie typu spunbond a vrchní vrstva byla získána elektrostatickým zvlákňováním. Pro některé případy měření byla použita podkladová vrstva viskozová nebo žádná. Měření na zjištění průměrné velikosti póru probíhalo na stroji Macropulos 50, na stroji Bench Mounting Rig type 1100 P jsme změřili filtrační efektivitu a samotné lisování bylo provedeno na podlepovacím stroji Mini press machine – OP 450 GS a poloprovozním lisovacím stroji.

6.1. Popis experimentu

V počáteční fázi experimentu byl připraven roztok 15% PU, ze kterého byla později vytvořena netkaná textilie pomocí elektrostatického zvlákňování.

Celková délka textilie byla 3 m. Jako podkladová vrstva byla použita textilie typu spunbond a to z toho důvodu, aby se textilie vyrobená elektrostatickým zvlákňováním, při pozdějších experimentálních procesech nepřilepila, např. při lisování a tím nedocházelo k jejímu poškození. Výhodou je, že podkladová vrstva nemá žádný vliv na filtrační vlastnosti NT, ani na velikost pórů.

Textilii jsme nejdříve proměřili na efektivitu zachytu částic na přístroji Bench Mounting Rig type 1100 P, při tomto druhu měření se proměřují velké plochy a efektivita a to z toho důvodu, abychom zjistili, zda nedošlo k poškození nanovlákněné vrstvy.

Poté následovalo měření velikosti pórů. Celkově bylo proměřeno 31 vzorků, které byly z netkané textilie vystříhnuty. Prvních 15 vzorků bylo změřeno na přístroji Macropulos 50, aniž by NT byla lisována – důvodem bylo zjištění průměrné velikosti pórů před samotným lisováním. Vzorky, které byly měřeny na přístroji Macropulos 50, byly kruhového tvaru o průměru 50 mm.

Poté byla část NT lisována na podlepovacím stroji Mini press machine OP 450 GS.

Podkladovou textilií byl spunbond, na NT byl vyvíjen největší možný tlak a teplota. Postupně bylo proměřeno pět vzorků, teplota byla zvyšována vždy po 10 °C až do teploty 150 °C, při této teplotě, ale došlo ke sražení a spečení vzorku s podkladem spunbond, při nižších teplotách prakticky žádné změny neprobíhaly.

Vzhledem k tomu, že došlo ke sražení podkladové textilie typu spunbond, bylo potřeba najít jiný vhodnější materiál, zvolili jsme viskózu.

Viskózová podkladová vrstva destruktivní vlastnosti při teplotě 150 °C nevykazovala.

Další vzorky byly již proměřovány na poloprovozním lisovacím stroji a to z toho důvodu, že tento stroj je schopen vyvinout podstatně větší tlak za působení nižších teplot, při kterých dochází ke změnám v NT. Předpoklad byl, že při nižších teplotách a vyšších tlacích nedojde ke sražení vláken.

Bylo lisováno 16 vzorků při různých teplotách. Vzorky byly umístěny na podložce ze silikonové pryže. Hlavním důvodem bylo, že pryž je hladká, rovnoměrně rozprostírá zatížení po celém vzorku a nejpodstatnějším faktem je to, že se na ní nezachytávají částice prachu, který by narušil NT, jako tomu bylo u některých vzorků v předchozích případech, kdy bylo při následném měření zjištěno, že jsou vzorky poškozené.

Všechny vzorky po lisování byly změřeny na filtrační efektivitu a následně na přístroji Macroporus 50 byla měřena velikost pórů. Podstatou metody bylo měření průtoku a tlakového spádu za sucha a po smočení testovací kapalinou. Následně byly sestrojeny grafy závislosti průtoku vzduchu na tlaku, výpočet průměrné velikosti póru, výpočet směrodatné odchylky, variačního koeficientu.

6.2. Označení vzorků

Každý vzorek je označený zvlášť, pro lepší přehlednost a orientaci v grafech.

Vzorky NT před lisováním: I / podkladová vrstva

Vzorky NT po lisování: II / označení lisovacího stroje / podklad. vrstva / teplota / tlak

6.3. Parametry měření, měřicí přístroje

Meření efektivity filtrace pomocí aerosolu NaCl

Zařízení, na kterém se provádí měření efektivity a tlakového spádu se nazývá Bench Mounting Rig type 1100 P a používá se pro jemné a vysoce účinné filtry a respirátory, například HEPA filtry, filtry třídy F a jiné. Zařízení měří odlučivost polydisperzních částic o velikosti od 0,02 do 2 μm (medián 0,65 μm) a tlakový spád při náletové rychlosti od 1,5 do 9,5 m/min. Koncentrace částic 13 mg/m³.

Testovat lze podle norem:

- BS 4400: „Method for Sodium Chloride Particulate Test for Respirator Filters“
- EN 143: „Ochranné prostředky dýchacích orgánů-Filtry proti částicím“
- EN 149: „Ochranné prostředky dýchacích orgánů-Filtrační polomasky k ochraně proti částicím“.

Princip metody měření:

Roztok 10% NaCl je rozprášen a zbaven vody ve vypařovací trubici. Výsledkem jsou částice soli definované velikosti. Tyto částice nalétávají definovanou rychlostí na testovaný vzorek (zároveň je snímán tlakový spád vzorku).

V hořáku 9 hoří modrý plamen směsi vodíku a vzduchu. Projdou – li testovaným filtrem částice NaCl, obarví plamen do žluta. Čím více částic, tím větší intenzita žluté barvy plamene. Intenzitu žluté barvy plamene snímá spektrofotometr. Výstupem je hodnota napětí v mV, hodnota průniku částic testovaným vzorkem je určena vztahem:

$$P = \frac{U_1}{U_2} [\%]$$

kde U_1 je napětí naměřené na testovaném vzorku, U_2 je maximální napětí naměřené na tzv. 100% vzorku, tedy za situace, kdy v měřicí cele není upnut žádný vzorek.

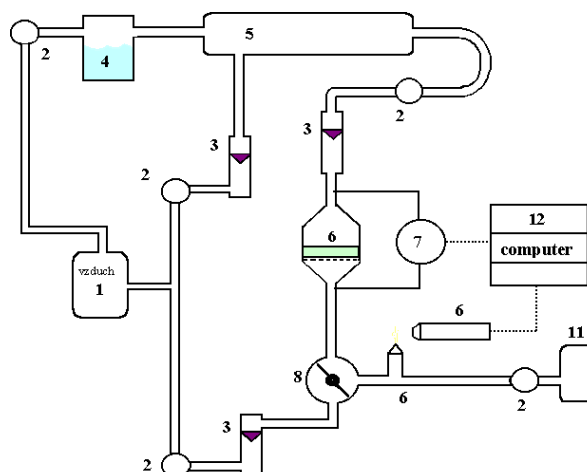
Pro přesné měření je nutné určit nulový stav přístroje, kdy v hořáku hoří pouze vodík a vzduch přicházející cestou I. [14]

Vzduch může v přístroji procházet v zásadě 3 cestami:

I. cesta je pro určení nulového stavu přístroje a pro výměnu testovaného filtru - vzduch neprochází filtrem

II. cesta je pro určení tlakového spádu filtru a vyčištění přístroje – vzduch prochází filtrem, ale neobsahuje částice soli.

III. cesta pro měření průniku částic filtrem. [14]



Obrázek č. 27: Schéma testu filtračních vlastností aerosolem NaCl podle normy BS 4400 [14]

Popis k obrázku č. 27:

1 přívod stlačeného vzduchu

2 regulační ventil

3 průtokoměr

4 rozprašovač

5 vypařovací trubice

6 měřicí cela se vzorkem filtru

7 měření tlakového spádu

8 přepínací ventil

9 hořák

10 spektrofotometr snímající intenzitu žlutého světla

11 láhev se stlačeným vodíkem

12 počítač



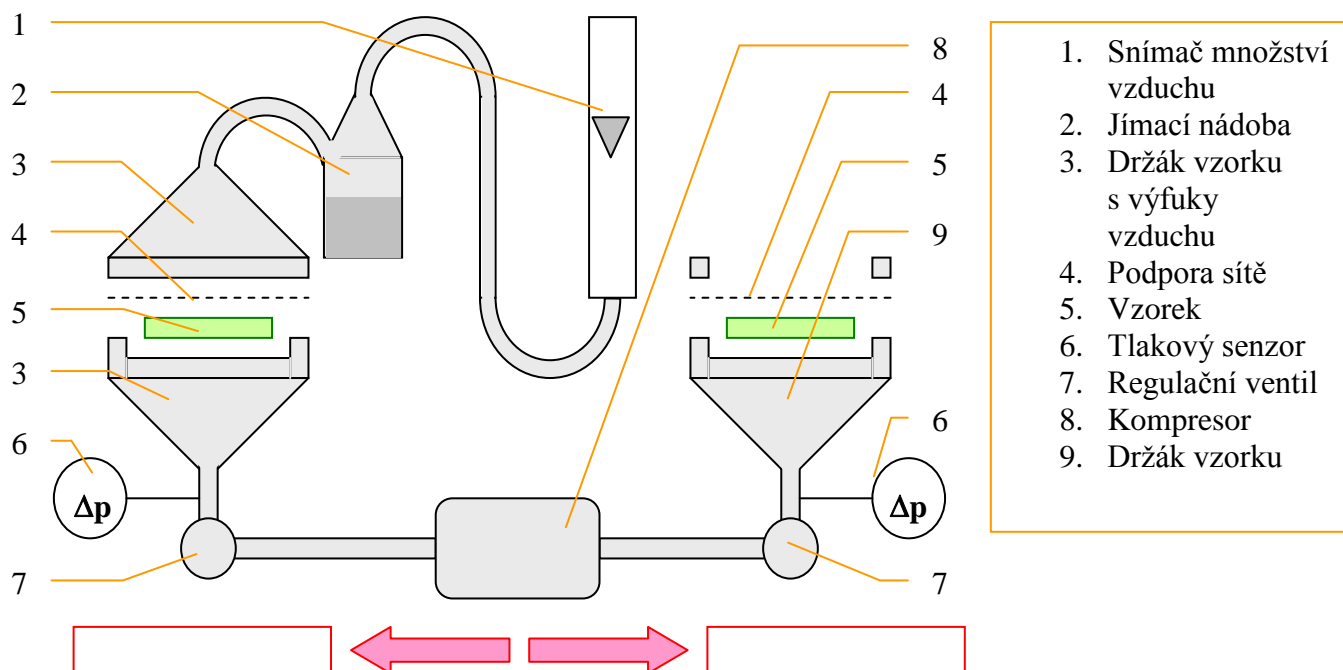
Obrázek č. 28: Bench Mounting Rig type 1100 P [14]

Jelikož přístroj udává hodnotu průniku částic testovaným vzorkem, je třeba jí přepočítat na efektivitu zachytu:

$$E = 100 - P \quad [\%]$$

kde P je hodnota průniku částic testovaným vzorkem.

Zařízení pro testování velikosti póru bublinkovou metodou – schéma(obrázek č. 29):



Přístroj pro měření průměrného a maximálního póru porézního útvaru bublinkovou metodou. Minimální měřitelná velikost póru je 100 nm, maximální 0,5 mm. Velikost měřené plochy je 17,34 cm². Odpovídající norma: ASTM F316 03. [15]



Obrázek č. 30: Macropulos 50 [15]

Nejprve jsme na snímači vzduchu určili rozsah měření, který byl od 10 – 50 l/min, poté jsme pomocí regulačního ventilu zvyšovali tlak. Vzorky byly nejprve takto proměřeny na sucho a poté za přítomnosti kapaliny(minerální olej – povrchové napětí 49mN/m). Cílem bylo zjistit závislost průtoku vzduchu na tlaku, jak za mokra, tak za sucha a velikost průměrného póru, dále byl určen variační koeficient, směrodatná odchylka. Všechny veličiny velikosti pórů jsme nejprve zjišťovali na NT před lisováním a poté po lisování. Do grafů jsme zaznamenávali dvě hodnoty – hodnoty tlaku za sucha a hodnoty tlaku s olejem. Body jsou proloženy křivkami. Místo, ve kterém se křivky protnou je místo, které nám udává velikost hledaného tlaku. Výpočtem jsme zjistili střední hodnotu velikosti průměru póru.

Výpočet průměru póru:

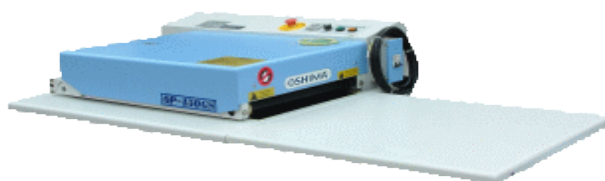
$$d = \frac{4 * \gamma}{p}$$

kde d je průměr póru, γ je povrchové napětí kapaliny a p je tlak.

Lisovací stroj Oshima OP – 450 GS

Napětí	220 V
Velikost proudu	16 A
Výkon motoru	40 W
Příkon vyhřívacího zařízení	3600 W
Teplota	0 - 230 °C
Tlak	0 – 0,14 MPa
Povrch lisovacího pásu	Teflon

Tabulka č. 5: Provozní charakteristiky



Obrázek č. 31: Lisovací stroj Oshima OP 450 GS [16]

Poloprovozní lisovací stroj

Teplota	0 - 250 °C
Tlak	0 – 10 MPa
Povrch lisovacích desek	Ocel, PU useň ¹

Tabulka č. 6: Provozní charakteristiky

¹ Povrch desek byl velmi hrubý, proto bylo použito polyuretanové syntetické usně a pěny k rovnoměrnému rozložení působícího tlaku.



Obrázek č. 32 – Poloprovozní lisovací stroj

6.4. Popis jednotlivých měření

6.4.1. Měření filtrační efektivity a tlakového spádu

Jak již bylo řečeno v úvodu experimentální části, jako úplně první byla změřena filtrační efektivita a tlakový spád, nejprve na textilií před lisováním, a pak po lisování a to z důvodu, abychom zjistili, zda nedošlo k poškození nanovlákněné vrstvy.

Textilie před lisováním byla rozdělena na osm oblastí z důvodů určení změny parametrů v průběhu zvlákňování. V každé této oblasti jsme efektivitu s tlakovým spádem proměřili na ploše 100 cm^2 .

Oblasti	Tlakový spád [Pa]	Filtrač. efektivita [%]
I. oblast	222	91,6
II. oblast	220	86,7
III. oblast	287	94,7
IV. oblast	230	92,4
V. oblast	232 ²	62 ²
VI. oblast	260	94
VII. oblast	240	90
VIII. oblast	200	84,5
Průměr	237	90,5
Směrodatná odchylka [μm]	29	3,77
Variační koeficient [%]	12%	4%

Tabulka č. 7: Tlakový spád a filtrační efektivita nanovrstsvy před lisováním

Z tabulky je patrné, že z hlediska efektivity je na tom nejlépe III. oblast. Nejhorší vlastnosti vykazovala oblast V, která nebyla v dalším experimentu použita. Z oblastí I, II, III, VII, VIII byly vystřiženy vzorky, které byly měřeny na přístroji Macropolus 50.

6.4.2. Výsledky měření NT před lisováním

Z oblastí s nejlepší efektivitou záchytu částic, bylo vystřiženo 15 vzorků kruhového tvaru o průměru 50 mm. Podkladovou vrstvou zde byl spunbond.

Při měření byla využita bublinková metoda, která byla již popsána v teoretické části.

Bylo provedeno 30 měření(15 za sucha, 15 za mokra). Hodnoty, které byly naměřeny byly zaneseny do tabulek a grafů(viz příloha).

V grafech jsou zaznamenány dvě hodnoty – hodnoty tlaku za sucha a hodnoty tlaku s olejem. Body jsou proloženy křivkami. Místo, ve kterém se křivky protnou je místo, které nám udává velikost tlaku. Výpočtem je zjištěna střední hodnota průměru póru.

² Poškozený vzorek. Nebyl použit při výpočtu, průměru, směrodatné odchylky a variačního koeficientu.

VZORKY			
OBLAST I.	Velikost tlaku [mBar]	Velikost průměru póru pro jednotlivé vzorky [μm]	Střední hodnota velikosti průměrného póru[μm]
I / SPUNBOND	1110	1,78	1,90
	1020	1,94	
	998	1,98	
OBLAST II.			
I / SPUNBOND	1310	1,51	1,65
	1210	1,63	
	1098	1,80	
OBLAST III.			
I / SPUNBOND	900	2,2	1,92
	1200	1,65	
OBLAST VII.			
I / SPUNBOND	2010	0,98	1,66
	1100	1,8	
	898	2,20	
Střední hodnota velikosti průměru póru pro všechny oblasti[μm]	1,77		
Směrodatná odchylka (póry) [μm]	0,34		
Variační koeficient (póry) [%]	19		

Tabulka č. 8: Výsledky NT před lisováním

Z tabulky číslo 8 je patrné, že nejlépe, co se týče průměrné velikosti póru, je na tom oblast II. Paradoxně oblast s nejlepší efektivitou dopadla nejhůře. U všech oblastí se od sebe velikost pórů moc neliší.

Již z těchto prvních měření vyplynulo, že čím je působící tlak vzduchu větší, tím je menší průměr póru a naopak.

V tabulce nejsou hodnoty měření z oblasti VIII a jedna hodnota z oblasti III, je to z toho důvodu, že již ve fázi měření vycházely výsledky, které se značně lišily od výsledků oblastí předchozích a při sestrojení grafu, to bylo potvrzeno. Jsou to zejména nepatrné rozdíly mezi tlaky při měření na sucho a za přítomnosti smáčivé kapaliny (viz příloha).

6.4.3. Výsledky měření NT po lisování

Lisovat jsme začínali na stroji Oshima OP – 450 GS. Netkanou textilií jsme opět rozdělili, ale tentokrát na šest oblastí.

Z každé této oblasti byl vytvořen vzorek o velikosti 20x20 cm. První vzorek byl lisován za maximálního nastavitelného tlaku 0,14 MPa. Důvodem maximálního tlaku je snaha o lisování, nikoliv o srážení vláken, při teplotě 100°C. U dalších vzorků byla teplota navyšována o 10°C až do konečné teploty 150°C, při které došlo ke spečení podkladové vrstvy a tím poškození NT, při nižších teplotách byly pozorovány nepatrné změny nebo žádné. Z tohoto důvodu jsme zvolili jako podklad viskózu. Velikost vzorku byla opět 20x20 cm, vzorky byly ale pouze dva, první byl změřen při teplotě 140°C a druhý při teplotě 150°C.

Při těchto teplotách nebylo pozorováno srážení vlákenných vrstev.

Po lisování bylo opět provedeno měření efektivity na vzorku o ploše 100 cm², při kterém bylo zjištěno, že při 150°C dochází k destrukci NT, proto byl k následnému měření na přístroji Macropulos 50 použit vzorek, který byl lisován při teplotě o deset stupňů nižší, tlak byl u všech vzorků po celou dobu stejný a to 0,14 MPa.

Graf jako i tabulka hodnot se opět nacházejí v příloze.

VZOREK – II / OP / VS / 140 / 0,14	
Velikost tlaku [mBar]	Velikost průměru póru [μm]
1050	1,88

Tabulka č. 9: Vzorek NT po lisování na OP 450 GS

6.4.4. Lisování na poloprovozním lisovacím stroji

Tento stroj je schopen vynaložit podstatně větší tlak za nižších teplot. Další jeho výhodou je to, že svými rozměry umožňuje, abychom mohli pod textilií umístit podkladovou vložku, na které bude lisována.

Jako podložka byla zvolena syntetická pryž. Při měřeních na stroji Oshima OP 450 GS, podklad použit nebyl, konstrukce stroje to ani neumožňuje, a později se ukázalo, že docházelo k usazení částic prachu na NT, což mělo za následek poškození vrstvy nebo její protržení.

Na podložce ze syntetické pryže se nezachytávají částice prachu a rovnoměrně rozprostírá zatížení po celé ploše vzorku.

Jako první jsme začali lisovat samotnou NT, kterou jsme předtím oddělili od podkladové vrstvy.

Lisovány byly tři vzorky při teplotě 80 °C a tlaku 2,5 MPa, doba lisování 1 minuta. Při měření na přístroji Macropolus 50 byl využit snímač průtoku vzduchu firmy KROHNE, který je schopen už při malých průtocích zaznamenávat vzrůstající tlak. Nicméně první vzorek po lisování se ukázal jako vadný, opět byly nepatrné rozdíly mezi tlaky za sucha a za mokra, což se opět projevilo v grafu.

U zbylých dvou byly zjištěny velice nízké hodnoty průměrného tlaku. Čím byl tlak nižší, tím větší byla velikost výsledného póru.

Vzorky	Velikost tlaku [mBar]	Velikost průměru póru [μm]
II / POLO / 0 / 80 / 2,5	488	4,05
II / POLO / 0 / 80 / 2,5	210	9,42

Tabulka č. 10: Vzorky NT po lisování na poloprovozním lisovacím stroji

U dalších vzorků byla jako podkladová vrstva použit spunbond a VS. Vzorky byly umístěny na podložce ze silikonové pryže.

Byly lisovány tři vzorky o velikosti 40x50 cm, doba lisování, tlak a teplota zůstaly neměnné.

Filtrační efektivitu jsme zde nezjišťovaly, protože už od prvního pohledu bylo zřejmé, že vzorky nebudou zcela v pořádku, což se nám při pozdějším měření potvrdilo.

Při měření na Macropolu byl využit, v případě viskózního podkladu, snímač průtoku vzduchu firmy KROHNE. Všechny tři vzorky s podkladem VS byly vyloučeny jako závadné, došlo k jejich poškození (díra). Opět jsme to zjistili z naměřených hodnot a následného grafu, který byl sestrojen. Pro ukázkou budou některé tyto grafy v přílohách.

Vzorky s podkladovou textilií spunbond byly lisovány se stejnými parametry lisování jako v předchozích případech, velikost opět 40x50 cm.

U dvou vzorků byla chyba v měření, která znamenala poškození vzorku, měřitelný byl pouze první vzorek, který byl ale též špatný, jak se ukázalo při zanesení dat do grafu.

Po těchto měřeních, došlo ke snížení přitlačného tlaku i teplot, doba přitlaku zůstala stejná.

K dispozici jsme měli čtyři stejné vzorky, které byly přeloženy na dvakrát a každý z nich byl vystaven působení různých teplot, tlak byl u všech stejný a to 1,5 MPa.

U těchto vzorků byla provedena všechna měření jako v předchozích případech.

Teplota působení u prvního vzorku byla 50 °C, druhý 75 °C, třetí 60 °C a u čtvrtého 70 °C.

Vzorky	Použitá teplota při lisování [°C]	Tlakový spád [Pa]	Filtrač. efektivita [%]
II / POLO / spunbond / 50 / 1,5	50	565	98,8
II / POLO / spunbond / 60 / 1,5	60	861	98,9
II / POLO / spunbond / 70 / 1,5	70	1040	98,6
II / POLO / spunbond / 75 / 1,5	75	293 ³	69,9 ³
Průměr ⁴	60	822	98,7
Směrodatná odchylka ⁴ [μm]	10	240	0,15
Variační koeficient ⁴ [%]	16	29	0,15

Tabulka č. 11: Tlakový spád a filtrační efektivita nanovrstsvy po lisování

Vzorky	Použitá teplota při lisování [°C]	Velikost tlaku [mBar]	Velikost průměru póru [μm]
POLO / spunbond / 50 / 1,5	50	2480	0,80
POLO / spunbond / 60 / 1,5	60	2450	0,80
POLO / spunbond / 70 / 1,5	70	2000	0,99
POLO / spunbond / 75 / 1,5	75	2310	0,85

Tabulka č. 12: Vzorky NT po lisování na poloprovozním lisovacím stroji

³ Poškozený vzorek⁴ Všechny nepoškozené lisované vzorky v rozmezí teplot 50 – 70 °C

ZÁVĚR

Jak již bylo napsáno v úvodu, cílem diplomové práce, bylo nalezení parametrů lisování nanovlákněné vrstvy, zejména optimálního tlaku a teploty, které by měly vliv na změnu výsledné velikosti póru a zmenšení velikosti póru pod 1 μm .

V experimentální části byly nejprve změřeny vzorky před lisováním, kdy byla nejprve proměřena efektivita filtrace a dále na stroji Macropolus 50 jsme zjišťovali velikost průměru póru. Výsledky měření ukázaly, že velikost pórů se pohybovala mezi 1,9 až 4 μm .

V další fázi experimentu jsme přistoupili k samotnému lisování. Jako první byl použit lisovací stroj Oshima OP 450 GS, u kterého byl využit max. přítlak 0,14 MPa, teplota byla v rozsahu 100 - 150 °C. Důvodem použití daného zařízení bylo rovnoměrné rozložení tlaku na textilií a teflonový povrch pásu, který zabránil přilepení vzorku. Podkladovou vrstvou byl spunbond, který byl později nahrazen podkladem z viskózy. Důvodem byl fakt, že při vysokých teplotách docházelo ke spečení podkladové vrstvy a tím k poškození netkané textilie. Naproti tomu u VS k žádnému spečení nedocházelo, byly lisovány dva vzorky, ale při měření filtrační efektivity bylo zjištěno, že při 150 °C stupních dochází k poškození NT, a proto byla velikost póru zjišťována pouze u vzorku, který byl lisován při teplotě 140 °C. Ani zde ale k žádné významné změně velikosti póru nedošlo.

Vzhledem k tomu, že lisovací přístroj byl schopen vyvinut maximální tlak 0,14 MPa a teploty jsme museli volit velice vysoké, aby docházelo ke změnám struktury, přešli jsme k lisování na poloprovozním lisovacím stroji, jehož rozsah tlaku byl od 0 – 10 MPa a teploty 0 - 250 °C. Povrch lisovacích desek byl ocelový, na tento povrch byly položeny podložky ze syntetické pryže, mezi kterými byly vzorky lisovány. Cílem bylo rozprostřít rovnoměrně zatížení po celé ploše vzorku. Na pryži se nezachytávaly jemné částice prachu, jako tomu bylo na povrchu pásu u stroje Oshima OP 450 GS .

Vzorky jsme měli vždy po třech, nejprve byly lisovány vzorky bez podkladu a poté s podkladem VS a opět s podkladem spunbond. Vzorky byly lisovány při teplotě 80 °C a

tlaku 2,5 MPa. Po všech měřeních a zaneseníh do grafů vzorky vykazovaly vysoké průměry velikosti pórů, v jednom případě až 9,4 μm . Zbylé vzorky s uvedenými podklady byly vyloučeny jako závadné, u vzorků s VS bylo zjištěno poškození (díra), u spunbondu byla u dvou vzorků zaznamenána chyba v měření, první vzorek sice měřitelný byl, ale i u něho se při následném sestrojení grafu hodnot ukázalo, že byl poškozený.

Po této fázi byly sníženy hodnoty teplot i tlaku. Vzorky byly k dispozici čtyři, všechny lisovány za stejného tlaku 1,5 MPa, teploty v rozmezích od 50 do 75°C. U vzorků s teplotami 50 a 60°C došlo k poškození a přípravu bylo třeba opakovat. Jako důvod se později ukázal problém s čistotou lisovacích ploch. Zároveň bylo zjištěno, že při těchto teplotách dochází k podstatnému zvýšení filtrační efektivity.

Vzhledem k faktu, že spousta vzorků vykazovala známky poškození a lisování bylo potřeba několikrát opakovat, výsledný počet měření neumožnil statistickou analýzu výsledku. Přistoupili jsme na variantu, že je lepší provést méně měření, ale s řádně připravenými vzorky, než mnoho měření, při kterých by se nám parametry vzorků lišily a nebylo by možné je mezi sebou porovnat z důvodu příliš velkého počtu proměnných.

Pokud srovnáme filtrační efektivitu a tlakový spád před a po lisování, vidíme podstatný nárůst jak efektivity tak spádu. U teplot v rozmezí 50 – 70 °C, při kterých jsme lisovali je už rozdíl mezi filtrační efektivitou velmi malý. Naproti tomu hodnoty tlakového spádu vykazují rozdíly velké, což může být dáno tím, že v některých fázích lisování mohlo dojít ke srážení vláken, což má za následek větší nehomogenitu vzorku.

Vzorky	Použitá teplota při lisování [°C]	Tlakový spád [Pa]	Filtrač. efektivita [%]
Nelisované	-	$\bar{x} = 236,37$	$\bar{x} = 86,98$
II / POLO / spunbond / 50 / 1,5	50	565	98,8
II / POLO / spunbond / 60 / 1,5	60	861	98,9
II / POLO / spunbond / 70 / 1,5	70	1040	98,6
II / POLO / spunbond / 75 / 1,5	75	293 ⁵	69,9 ⁵
Průměr ⁶	60	822	98,7

Tabulka č. 14: Porovnání hodnot filtrační efektivity a tlakového spádu u vzorků před a po lisování

Vzorky	Použitá teplota při lisování [°C]	Velikost tlaku[mBar]	Velikost průměru póru[μm]	Směrodatná odchylka [μm]
Nelisované	-	$\bar{x} = 1169$	$\bar{x} = 1,77$	$s = 0,34$
POLO / spunbond / 50 / 1,5	50	2480	0,80	
POLO / spunbond / 60 / 1,5	60	2450	0,80	
POLO / spunbond / 70 / 1,5	70	2000	0,99	
POLO / spunbond / 75 / 1,5	75	2310	0,85	
Lisované vzorky ⁷		$\bar{x} = 2310$	$\bar{x} = 0,86$	$s = 0,09$

Tabulka č. 15: Porovnání velikosti tlaku a velikosti průměru pórů u vzorků před a po lisování

⁵ Poškozený vzorek

⁶ Pouze nepoškozené vzorky (50 - 70 °C)

⁷ Lisované vzorky (50 - 75 °C)

V tabulce č. 15 máme srovnání průměrné velikosti průměru pórů nanovlákněné vrstvy před lisováním a po lisování. Výsledky nám ukazují, že cíl, který měla tato diplomová práce se podařilo splnit. Velikost průměru póru se nám snížila pod 1 μm a zároveň jsme stanovili parametry lisování nanovlákněné vrstvy (teplota, tlak), které měly na výslednou velikost póru vliv.

PŘÍLOHY:

V příloze jsou tabulky a grafy hodnot nanovlákněné vrstvy před a po lisování, které jsme naměřili na přístroji Macropulos 50. Z naměřených hodnot byl sestrojen graf závislosti průtoku vzduchu na tlaku.

Na ose x jsou hodnoty tlaku, na ose y hodnoty průtoku vzduchu.

Grafy jsou seřazeny tak, jak šla po sobě jednotlivá měření, nejsou tu všechny hodnoty měření, resp. jsem do příloh nedávala všechny grafy vzorků, které vykazovaly poškození.

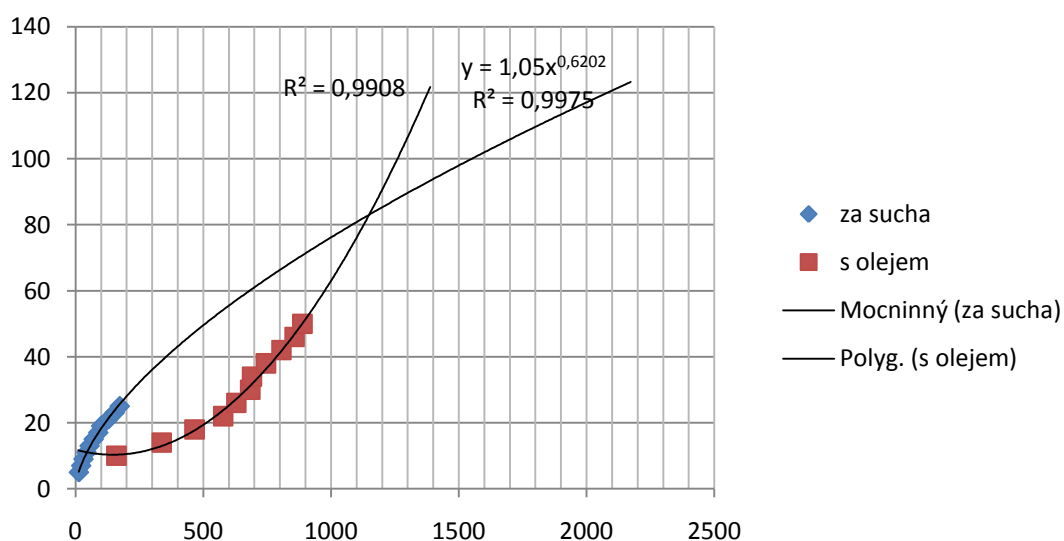
Vzorky NT před lisováním

Oblast I.

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	160	13
7	14	337	22
9	18	466	31
11	22	678	43
13	26	629	55
15	30	684	71
17	34	691	89
19	38	745	100
21	42	806	128
23	46	857	153
25	50	888	173

Tabulka č. 16: Naměřené hodnoty

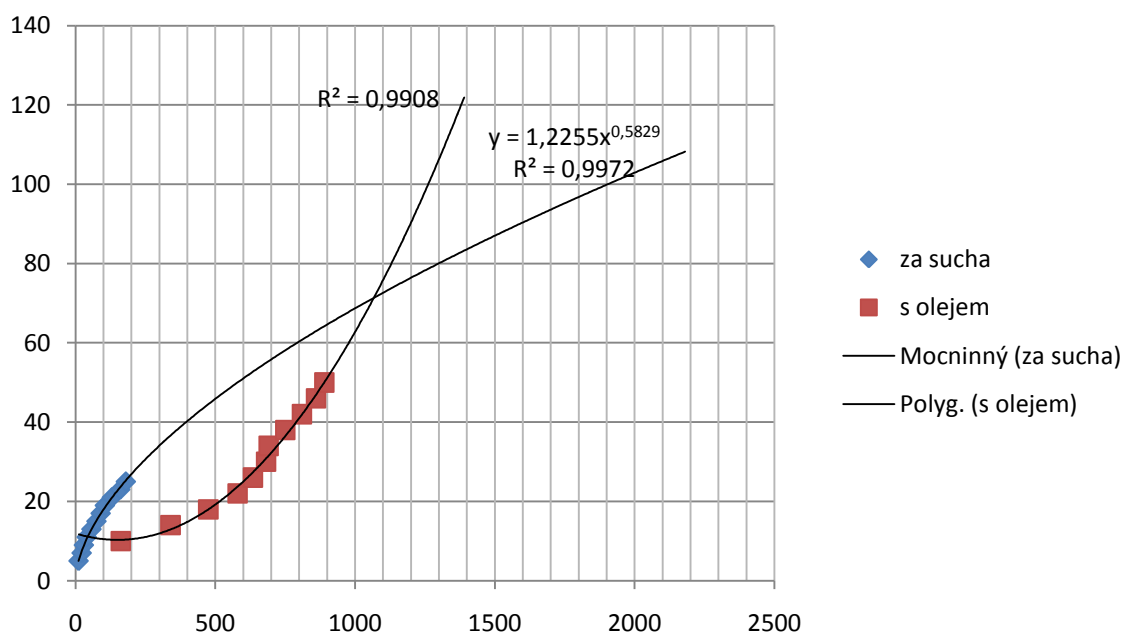


Výsledný graf – I / spunbond

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	162	11
7	14	340	22
9	18	475	30
11	22	580	40
13	26	635	57
15	30	682	75
17	34	691	90
19	38	750	105
21	42	810	130
23	46	860	160
25	50	890	180

Tabulka č. 17: Naměřené hodnoty

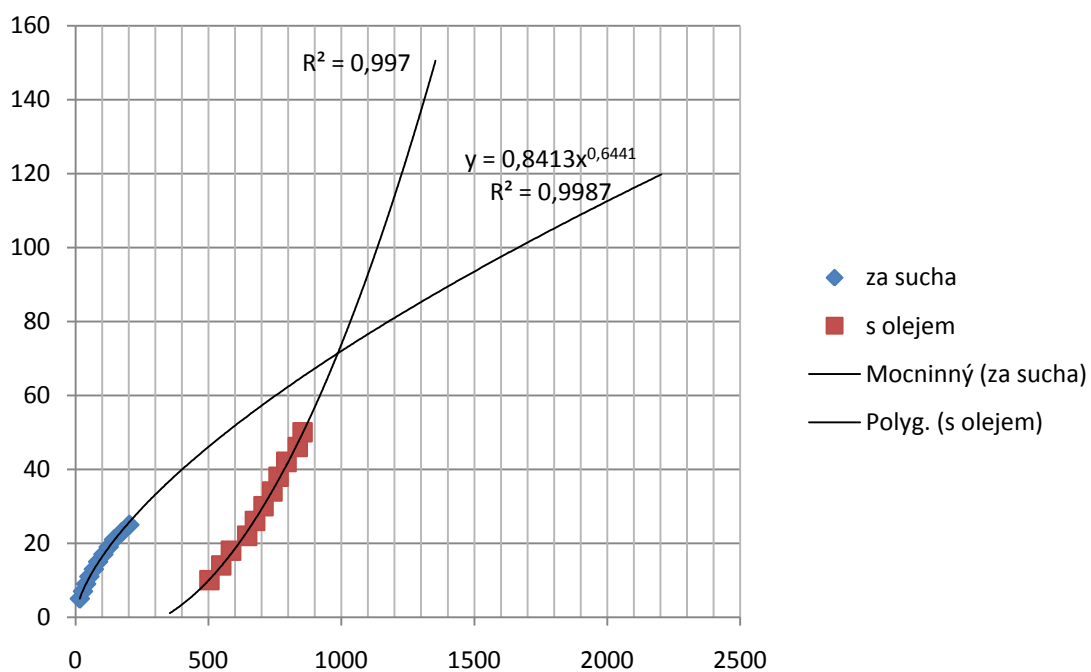


Výsledný graf – I / spunbond

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	504	16
7	14	548	28
9	18	585	40
11	22	646	52
13	26	675	69
15	30	707	85
17	34	740	105
19	38	764	125
21	42	793	145
23	46	836	174
25	50	854	203

Tabulka č. 18: Naměřené hodnoty



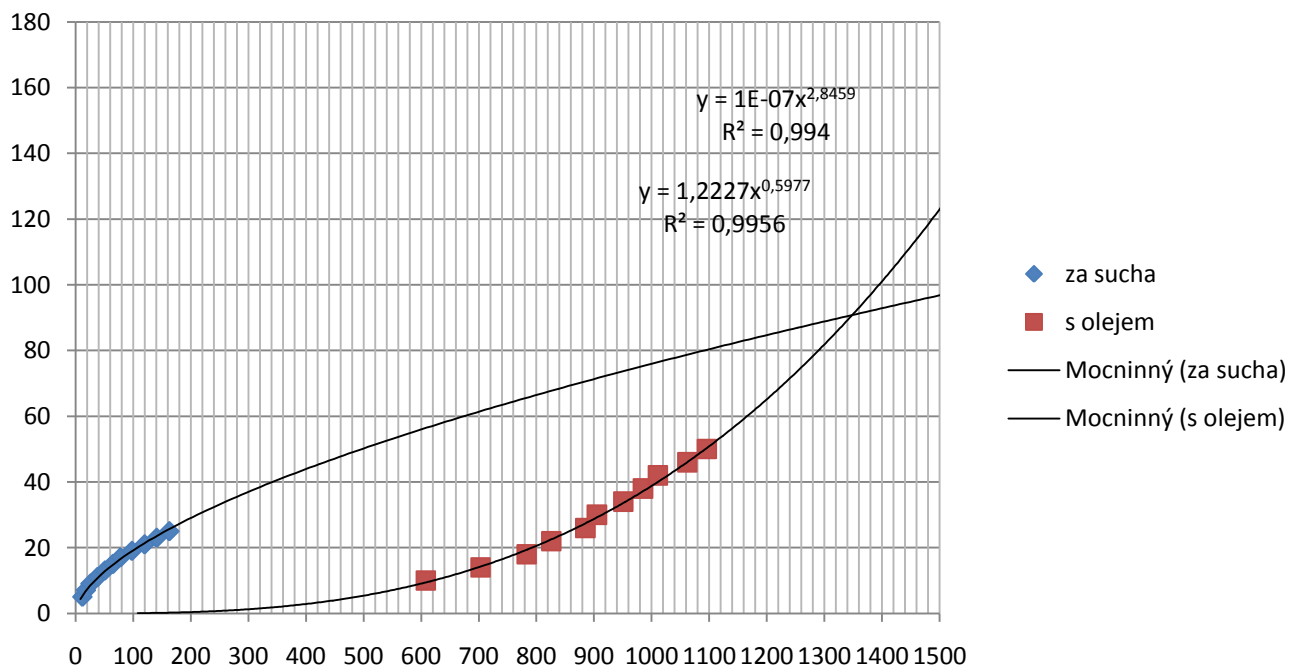
Výsledný graf – I / spunbond

Oblast II.

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	608	12
7	14	703	18
9	18	783	26
11	22	826	38
13	26	885	51
15	30	905	65
17	34	951	78
19	38	985	98
21	42	1011	120
23	46	1062	141
25	50	1096	163

Tabulka č. 19: Naměřené hodnoty

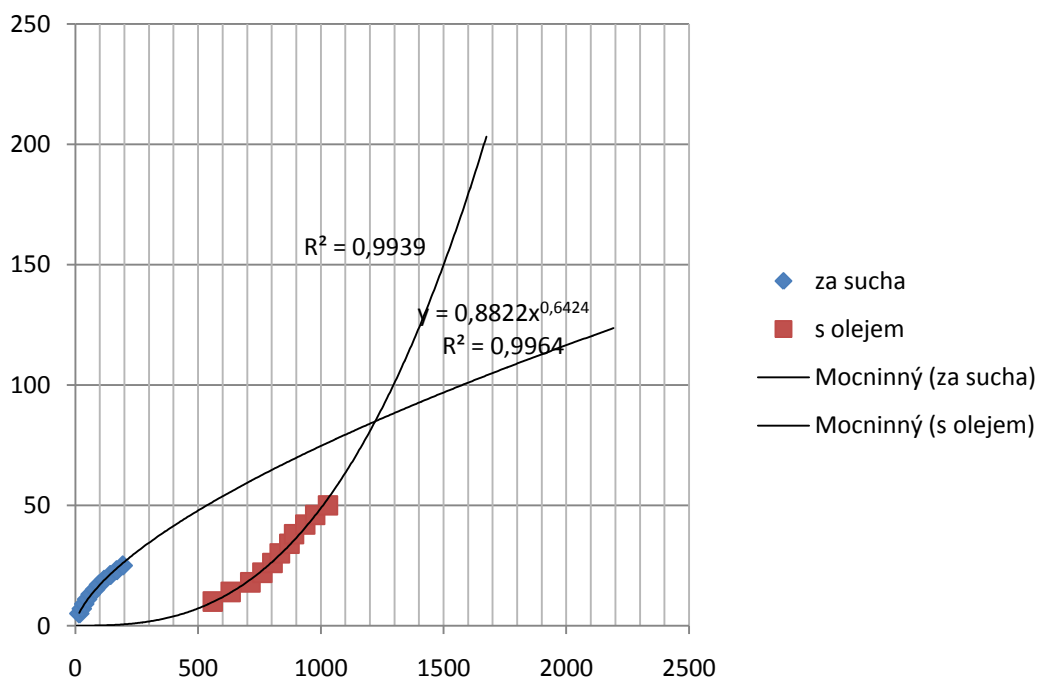


Výsledný graf – I / spunbond

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	560	16
7	14	633	26
9	18	713	36
11	22	762	48
13	26	803	62
15	30	833	80
17	34	872	96
19	38	891	117
21	42	937	142
23	46	977	168
25	50	1029	193

Tabulka č. 20: Naměřené hodnoty

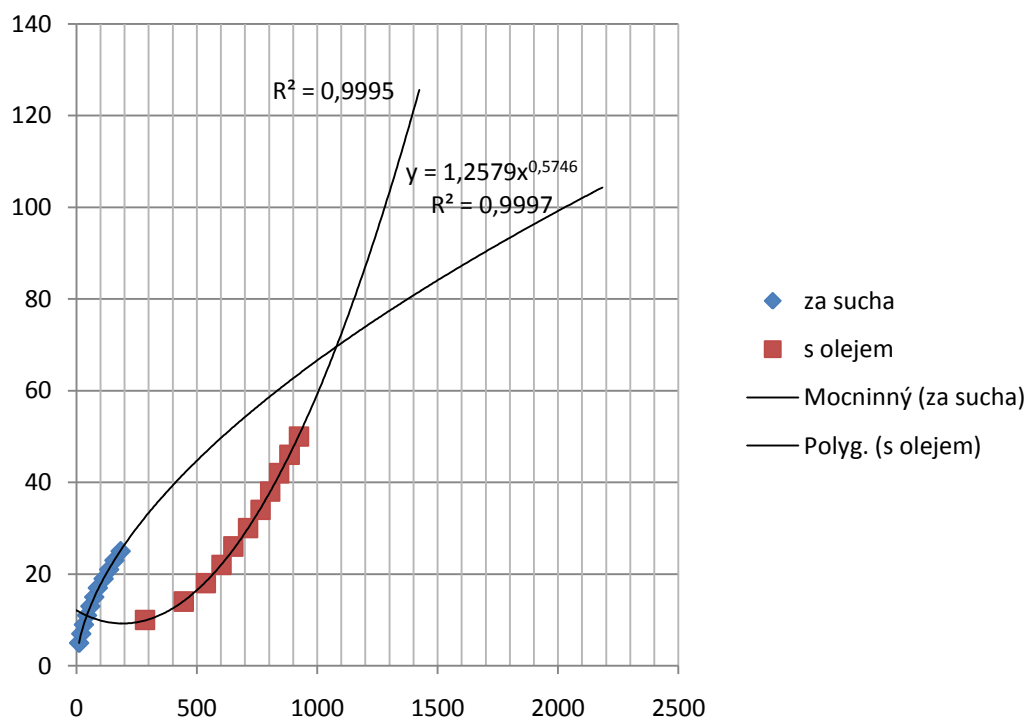


Výsledný graf – I / spunbond

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	285	11
7	14	446	20
9	18	537	31
11	22	603	44
13	26	652	58
15	30	713	74
17	34	765	89
19	38	805	113
21	42	842	136
23	46	885	158
25	50	924	194

Tabulka č. 21: Naměřené hodnoty



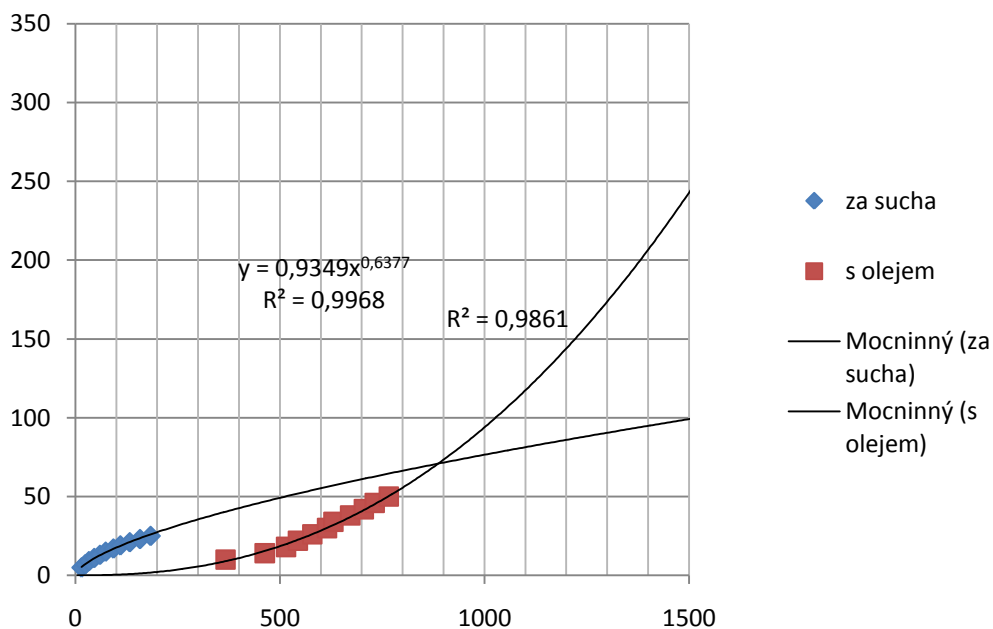
Výsledný graf – I / spunbond

Oblast III.

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	367	15
7	14	463	24
9	18	515	33
11	22	544	46
13	26	579	60
15	30	615	74
17	34	631	93
19	38	672	110
21	42	705	133
23	46	732	158
25	50	766	184

Tabulka č. 22: Naměřené hodnoty

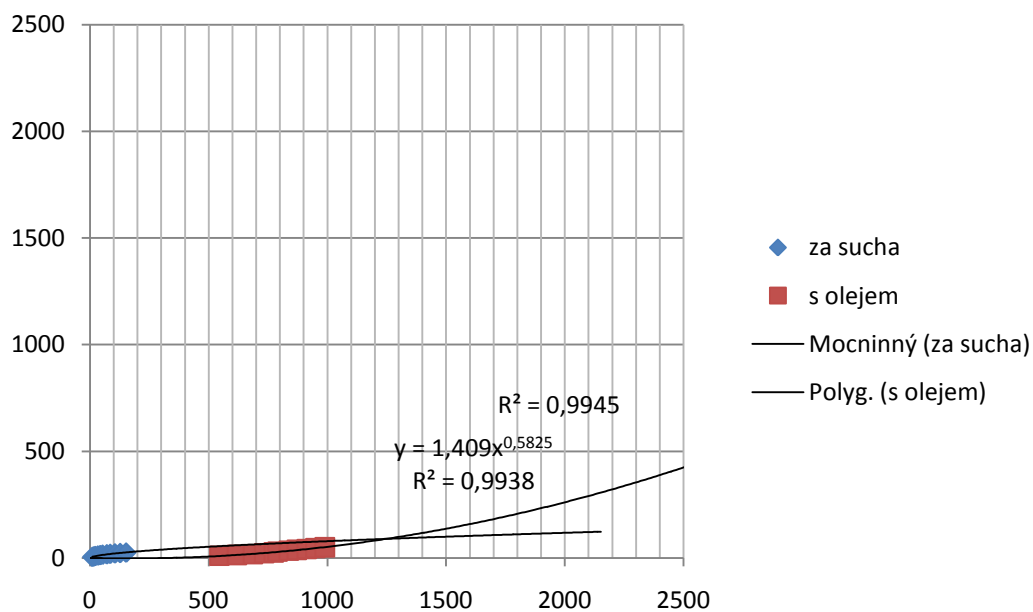


Výsledný graf – I / spunbond

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	545	10
7	14	619	16
9	18	686	22
11	22	734	33
13	26	774	43
15	30	790	53
17	34	837	71
19	38	871	85
21	42	913	105
23	46	949	127
25	50	989	152

Tabulka č. 23: Naměřené hodnoty



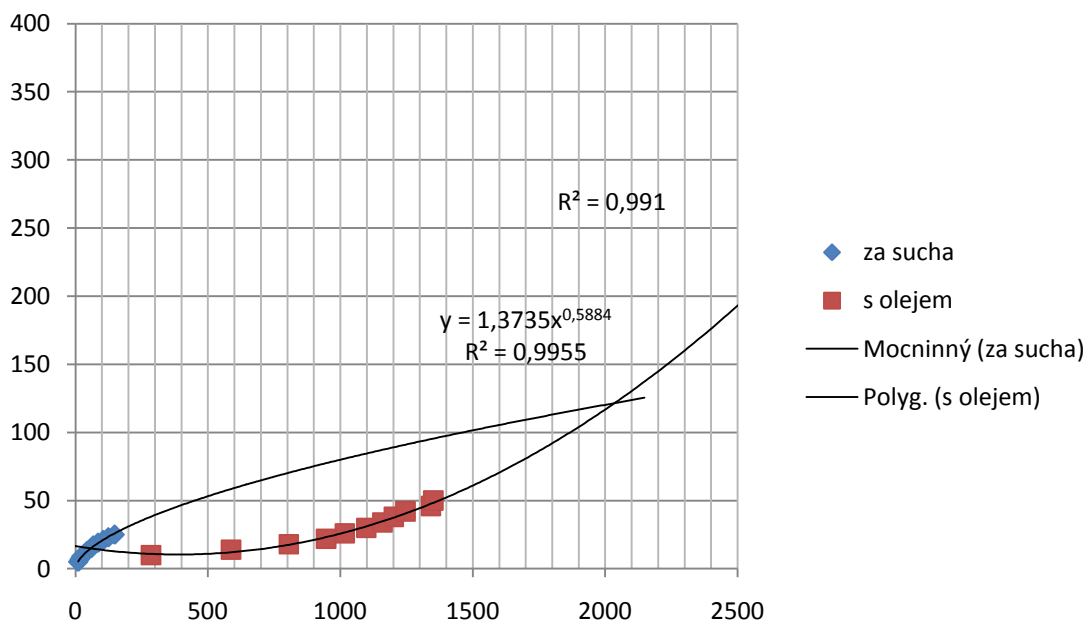
Výsledný graf – I / spunbond

Oblast VII.

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	285	10
7	14	587	16
9	18	805	22
11	22	946	34
13	26	1017	44
15	30	1098	59
17	34	1159	67
19	38	1202	85
21	42	1246	105
23	46	1302	124
25	50	1351	148

Tabulka č. 24: Naměřené hodnoty

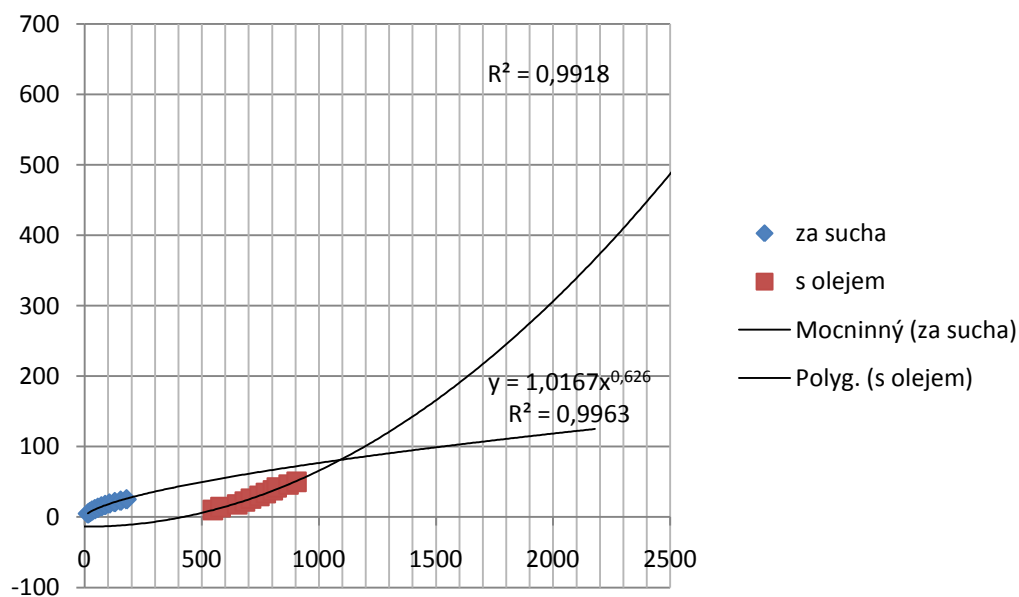


Výsledný graf – I / spunbond

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	547	14
7	14	580	22
9	18	651	31
11	22	684	43
13	26	710	56
15	30	746	71
17	34	773	87
19	38	803	105
21	42	820	128
23	46	870	153
25	50	905	178

Tabulka č. 25: Naměřené hodnoty

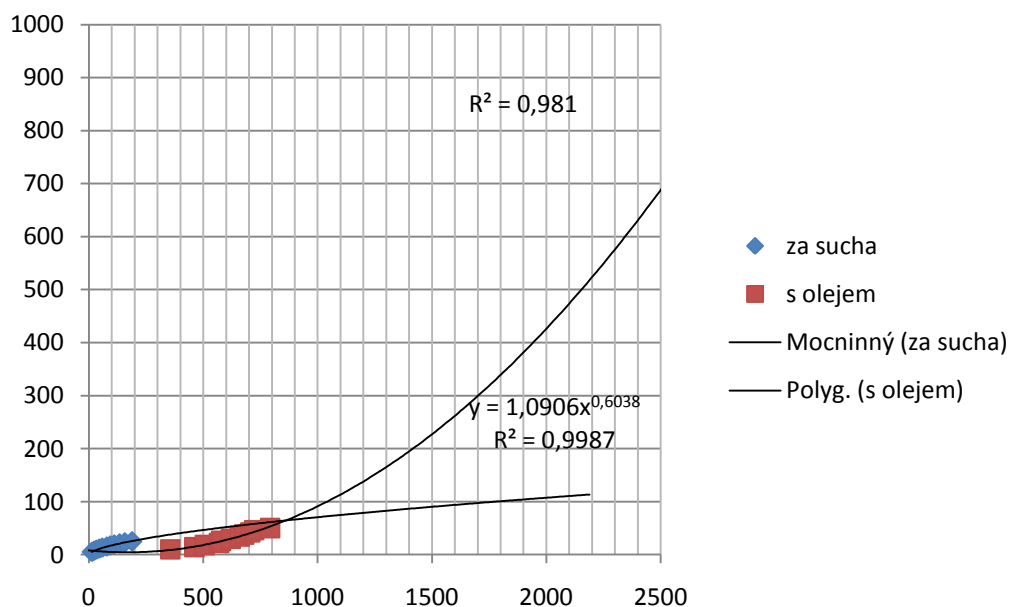


Výsledný graf – I / spunbond

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	356	13
7	14	461	22
9	18	507	32
11	22	569	45
13	26	578	58
15	30	620	78
17	34	659	93
19	38	679	111
21	42	705	134
23	46	722	157
25	50	792	187

Tabulka č. 26: Naměřené hodnoty



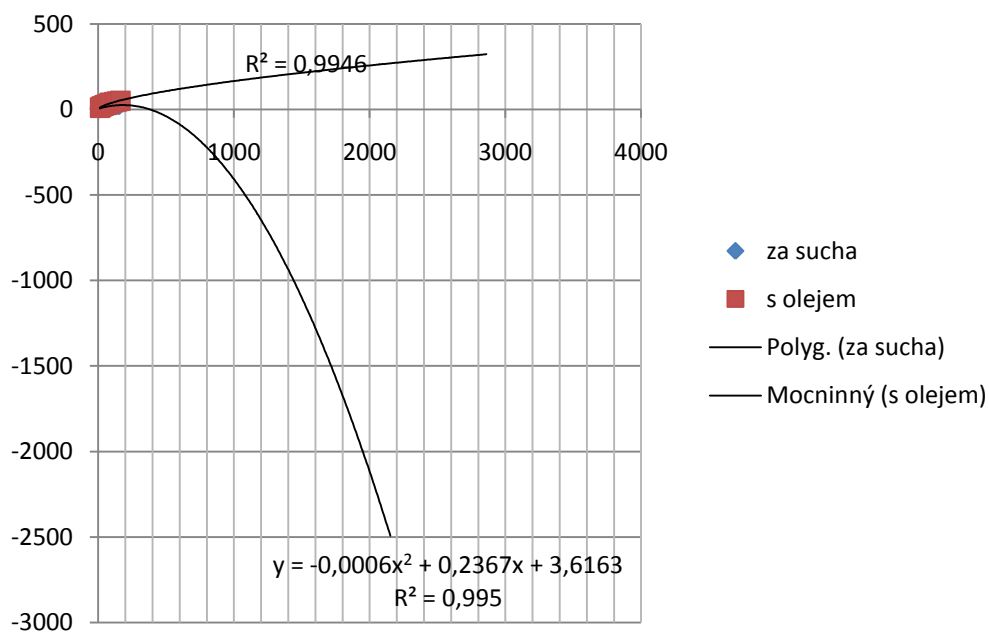
Výsledný graf – I / spunbond

Ukázka grafu poškozeného vzorku – Oblast VIII.

I / spunbond

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	13	10
7	14	20	15
9	18	29	21
11	22	42	34
13	26	51	42
15	30	67	56
17	34	81	72
19	38	87	85
21	42	118	105
23	46	139	129
25	50	163	152

Tabulka č. 27: Naměřené hodnoty



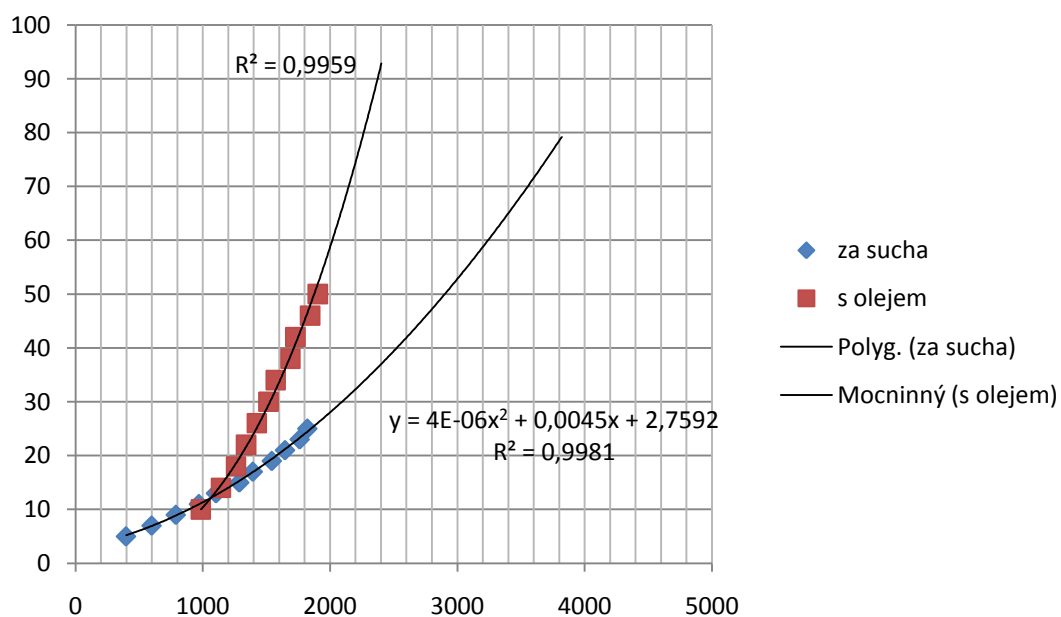
Výsledný graf – I / spunbond

Lisování vzorků nanovlákněné vrstvy na stroji Oshima OP 450 GS:

II / OP / VS / 140 / 0,14

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
5	10	984	397
7	14	1143	598
9	18	1260	788
11	22	1340	969
13	26	1425	1103
15	30	1516	1286
17	34	1573	1392
19	38	1689	1541
21	42	1727	1645
23	46	1843	1760
25	50	1903	1820

Tabulka č. 28: Naměřené hodnoty



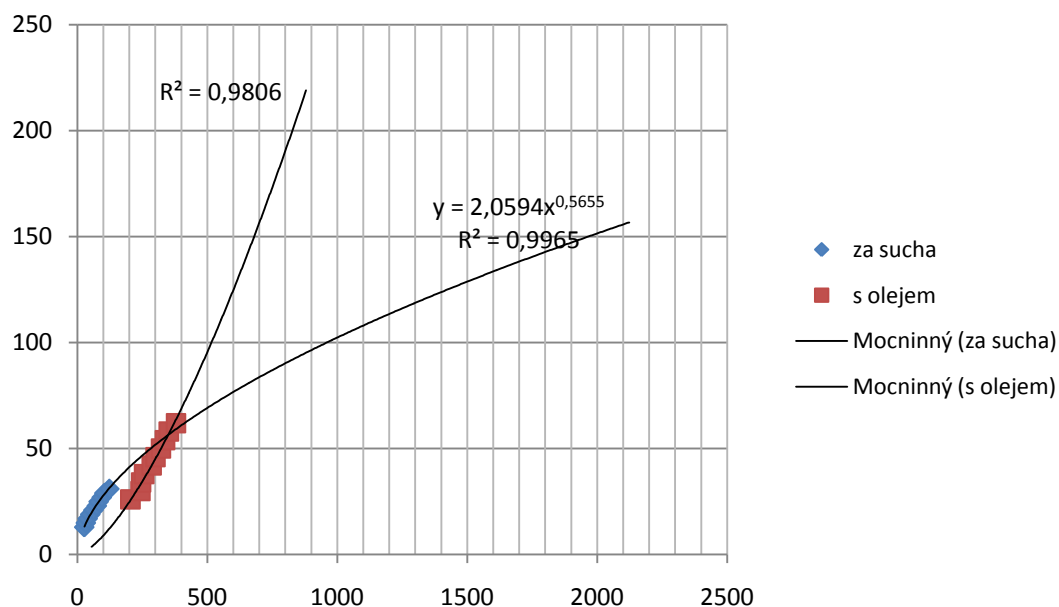
Výsledný graf - II / OP / VS / 140 / 0,14

Lisování vzorků nanovlákněné vrstvy na poloprovozním lisovacím stroji, snímač
průtoku vzduchu KROHNEi:

II / POLO / 0 / 80 / 2,5

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
13	26	204	27
15	30	243	33
17	34	245	40
19	38	257	50
21	42	286	62
23	46	301	75
25	50	322	82
27	54	337	94
29	58	352	104
31	62	380	123

Tabulka č. 29: Naměřené hodnoty

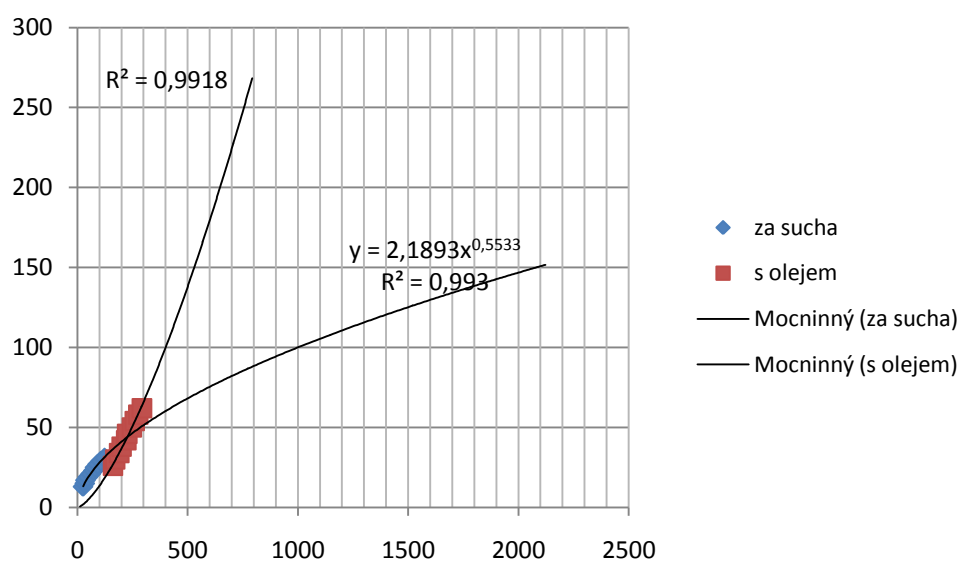


Výsledný graf - II / POLO / 0 / 80 / 2,5

II / POLO / 0 / 80 / 2,5

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
13	26	162	26
15	30	172	34
17	34	190	37
19	38	201	48
21	42	222	61
23	46	226	73
25	50	247	80
27	54	260	92
29	58	276	106
31	62	293	123

Tabulka č. 30: Naměřené hodnoty



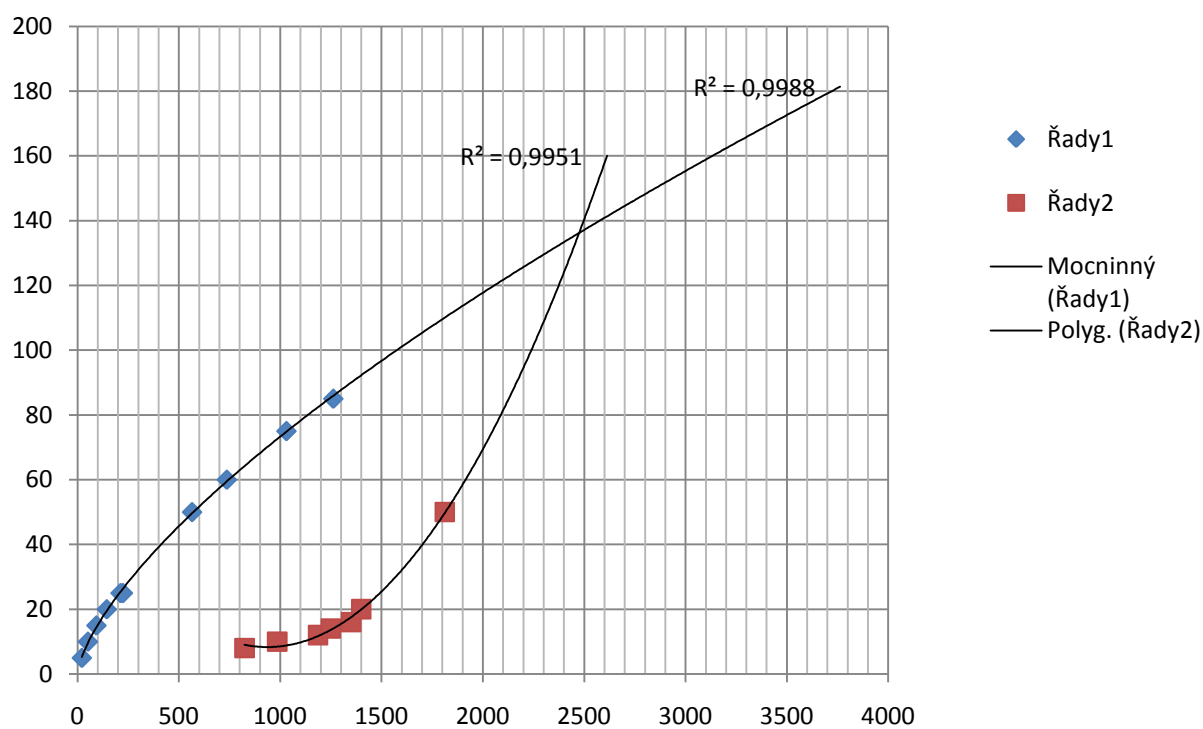
Výsledný graf - II / POLO / 0 / 80 / 2,5

U vzorků **II / POLO / spunbond / 50 / 1,5; II / POLO / spunbond / 60 / 1,5; II / POLO / spunbond / 70 / 1,5; II / POLO / spunbond / 75 / 1,5** jsme začali měřit v bodě maximálního tlaku vzduchu, dle kterého jsme určili jeho maximální průtok. Další měření byla prováděna postupným snižováním tlaku, viz tabulky. Bylo to z důvodu přesnějšího měření. Při opačném postupu by bylo každé nové měření ovlivněno předtlakem měření předcházejícího.

II / POLO / spunbond / 50 / 1,5

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak bez oleje [mBar]	Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]
5	10	21	8	16	824
10	20	51	10	20	985
15	30	93	12	24	1187
20	40	144	14	28	1250
25	50	212	16	32	1350
25	50	224	20	40	1400
50	100	565	50	100	1812
60	120	736			
75	150	1031			
85	170	1262			

Tabulka č. 31: Naměřené hodnoty

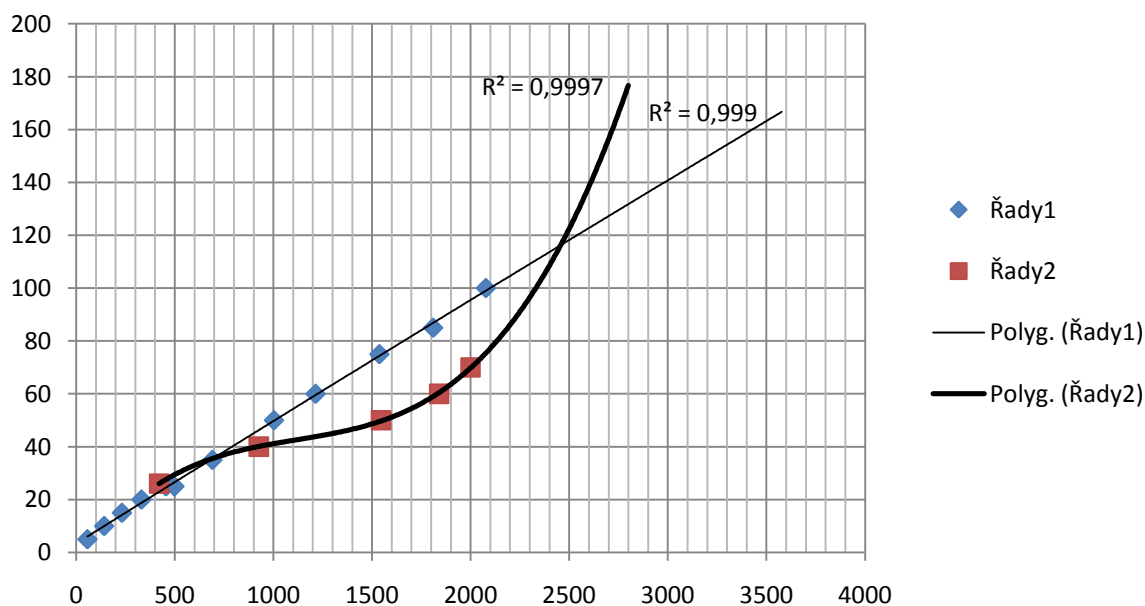


Výsledný graf - II / POLO / spunbond / 50 / 1,5

II / POLO / spunbond / 60 / 1,5

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak bez oleje [mBar]	Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]
5	10	57	26	52	420
10	20	142	40	80	926
15	30	232	50	100	1546
20	40	331	60	120	1840
25	50	455	70	140	2000
25	50	498			
35	70	690			
50	100	1003			
60	120	1214			
75	150	1538			
85	170	1810			
100	200	2077			

Tabulka č. 32: Naměřené hodnoty

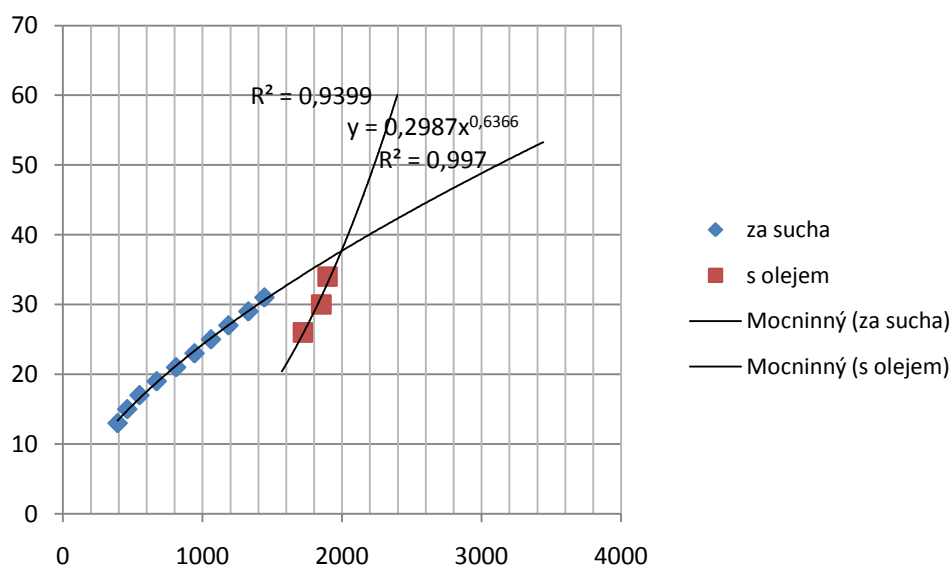


Výsledný graf - II / POLO / spunbond / 60 / 1,5

II / POLO / spunbond / 70 / 1,5

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
13	26	1719	391
15	30	1851	460
17	34	1896	548
19	38		671
21	42		810
23	46		942
25	50		1060
27	54		1185
29	58		1328
31	62		1440

Tabulka č. 33: Naměřené hodnoty

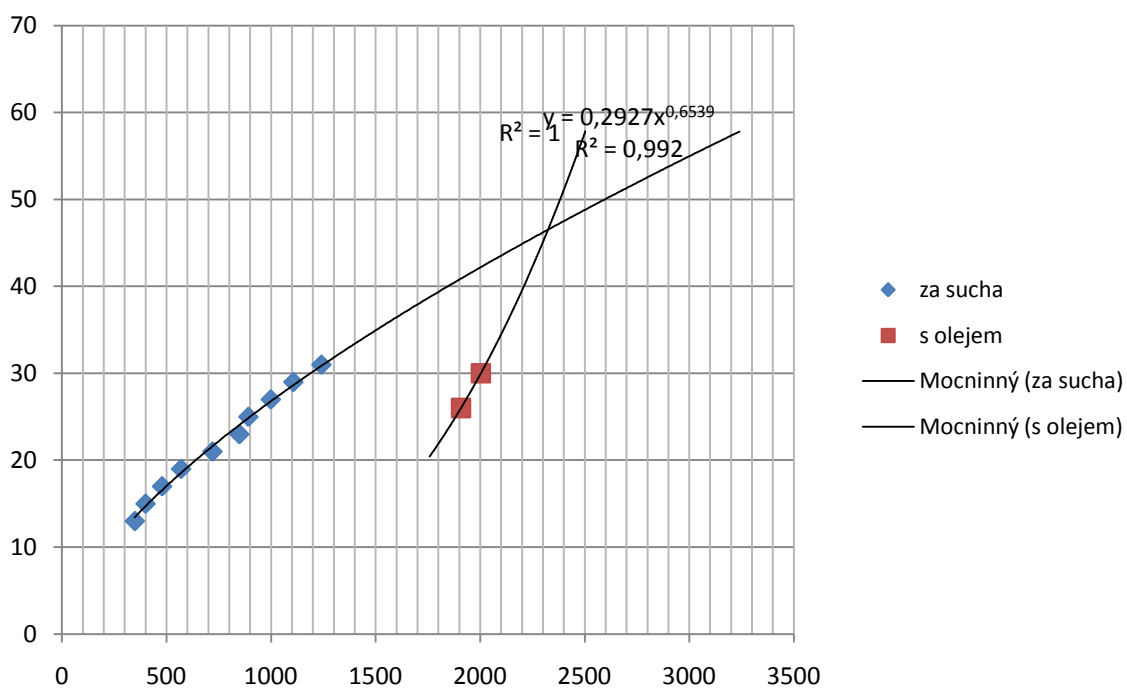


Výsledný graf – II / POLO / spunbond / 70 / 1,5

II / POLO / spunbond / 75 / 1,5

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
13	26	1908	348
15	30	2003	399
17	34		478
19	38		569
21	42		719
23	46		848
25	50		891
27	54		998
29	58		1106
31	62		1240

Tabulka č. 34: Naměřené hodnoty

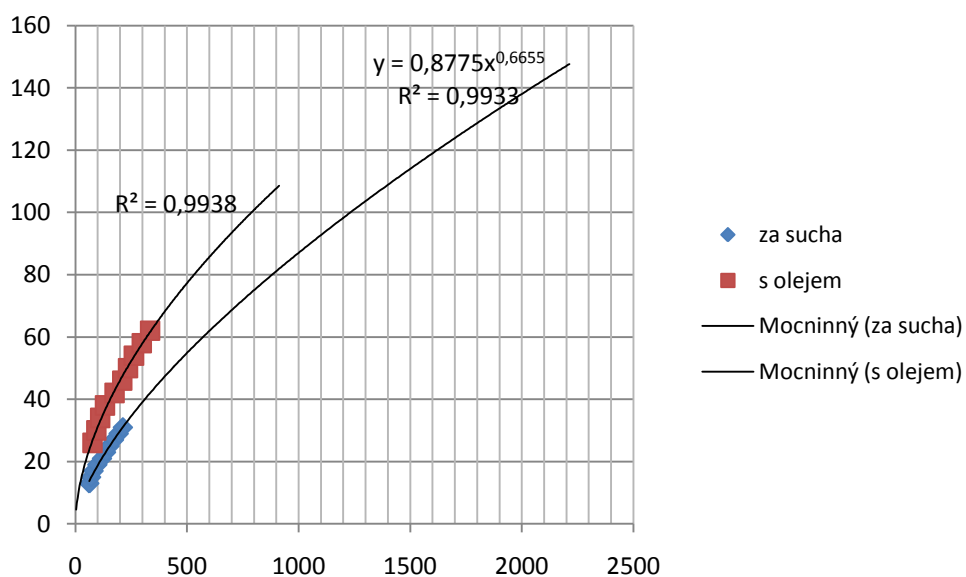


Výsledný graf – II / POLO / spunbond / 75 / 1,5

Ukázka poškozeného vzorku – II / POLO / spunbond / 50 / 1,5:

Průtok 0,5 [l/min]	Průtok [l/min]	Tlak s olejem [mBar]	Tlak bez oleje [mBar]
13	26	76	62
15	30	94	70
17	34	111	81
19	38	132	98
21	42	175	119
23	46	210	137
25	50	236	153
27	54	262	173
29	58	297	194
31	62	335	213

Tabulka č. 35: Naměřené hodnoty



Výsledný graf poškozeného vzorku – II / POLO / sunbond / 50 / 1,5

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ:

A	ampér
V	volt
W	watt
\bar{x}	průměr
s	směrodatná odchylka
cm	centimetr
cm ²	centimetr čtvereční
l / min	litr / minuta
mBar	milibar
mN / m	metrNewton / metr
mm	milimetr
MPa	megaPascal
nm	nanometr
μm	mikrometr
atd.	a tak dále
č.	číslo
např.	například
NF	nanofiltrace
NT	netkaná textilie
PU	polyuretan
resp.	respektive
RO	reverzní osmóza
sec	sekunda
tj.	to jest
tzn.	to znamená
tzv.	takzvaný
VS	viskóza
%	procento
°C	stupeň Celsia

SEZNAM ZDROJŮ:

- [1] Hrůza J. : Automobilové filtry [přednáška]. Liberec: TUL, 2009.
- [2] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Filtrace> [citováno 2011 - 03 - 04].
- [3] Hrůza J. : Filtrace a filtrační materiály [přednáška]. Liberec: TUL.
- [4] Neckář B. : Morfologie a strukturní mechanika obecných vláknenných útvarů. Liberec: TUL, 1998, ISBN 80 – 7083 – 318 – 1.
- [5] Jirsák O., Kalinová K. : Netkané textilie [skripta online].
http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/web/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=43&Itemid=36 [citováno 2011 – 03 - 06].
- [6] Košťáková E. : Výroba polymerních nanovláken (s výjimkou elektrostatického zvlákňování) [přednáška]. Liberec: TUL. 2009.
- [7] <http://www.elmarco.com/technology/technologie-nanospider%3Csup%3Etm%3Csup%3E/> [citováno 2011 – 03 - 06].
- [8] Hrůza J. : Zlepšování filtračních vlastností vláknenných materiálů [disertační práce]. Liberec: TUL, 2006.
- [9] <http://www.elmarco.com/application-areas/nanovlakna-a-voda/> [citováno 2011 – 03 - 10].
- [10] <http://www.nfro.cz/3142.pdf> [citováno 2011 – 03 - 10].
- [11] Aleshaya J., Gupta K. : Characterization of pore structure of filtration media [skripta online]. 83 Brown Road, Ithaca, NY 14850, 2002
http://www.advancedporometer.com/publications/docs/Characterization_of_pore_2002.pdf [citováno 2011 - 03 -12, 2011 – 03 - 15].
- [12] Schneider P. : Struktura porézních látek [skripta online].
<http://uchp.icpf.cas.cz/transtex/textbooks/Skripta-textura%202007.pdf> [citováno 2011 – 03 - 15].
- [13] Characterization of nanofibrous membranes with capillary flow porometry, Journal of Membrane Science 286, 2006, NY.
- [14] Hrůza J. : Vývoj filtračních vlastností nanovláknenných vrstev [seminář]. Liberec: TUL, 2009.

[15] artec.tul.cz/index.php?content=upload/macropulos%2050.doc&lang=cs [citováno 2011 – 04 - 10].

[16] <http://my.opera.com/uyenleltd/albums/slideshow/?album=444153>

[citováno 2011 – 04 – 10].

[17] <http://www.inovace.cz/for-business/veda-vyzkum/tiskove-zpravy/clanek/nanovlakna-material-budoucnosti-/> [citováno 2011 - 05 - 12].

[18] <http://fyzmatik.pise.cz/107238-svet-bez-nabijecek-svet-s-nanovlakny.html>

[citováno 2011 – 05 -12].